BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
HCMUTE

PGS. TS. NGUYỄN VĂN SỨC

GIÁO TRÌNH

HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

http://tieulun.hopto.org

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

****

PGS.TS. NGUYỄN VĂN SỨC

GIÁO TRÌNH HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH – 2014

http://tieulun.hopto.org

LỜI NÓI ĐẦU

Phân tích các chỉ tiêu ô nhiễm môi trường là một trong những công việc không thể thiếu được của các kỹ sư công nghệ môi trường. Các kết quả phân tích là cơ sở để đánh giá và đưa ra các giải pháp có hiệu quả nhất trong xử lý và phòng ngừa ô nhiễm môi trường. Do vậy, cuốn giáo trình ***"Hóa phân tích môi trường"*** được biên soạn nhằm cung cấp những lý thuyết cơ bản về lĩnh vực hóa học phân tích, giúp cho người đọc có những kiến thức và khả năng áp dụng trong lĩnh vực phân tích các đối tượng môi trường.

Giáo trình hóa phân tích môi trường được trình bày dựa trên cơ sở lý thuyết của hóa học phân tích cổ điển và hiện đại liên quan đến việc phân tích các chất ô nhiễm như phương pháp phân tích trọng lượng, phân tích thể tích, phân tích điện hóa, phân tích quang phổ và các phương pháp tách sắc ký. Để cho đọc giả hiểu được ý nghĩa của từng phương pháp, chúng tôi đã cố gắng lồng ghép những ứng dụng của từng phương pháp để phân tích các chỉ tiêu chất ô nhiễm cụ thể trong môi trường nước, môi trường đất và môi trường không khí.

Nội dung của giáo trình hóa phân tích môi trường bao gồm 8 chương. Chương 1 trình bày về cơ sở của hóa phân tích môi trường, các phương pháp thu mẫu, lưu mẫu và chuẩn bị mẫu môi trường cho phân tích. Ngoài ra, chương 1 cũng bao gồm nội dung tính toán nồng độ trong hóa học phân tích và đưa ra một số hình ảnh các dụng cụ và thiết bị thường được sử dụng trong phân tích môi trường. Chương 2 đề cập đến lý thuyết của cân bằng hóa học, mối liên quan của hằng số cân bằng trong hệ nhiệt động; sự phân bố của chất tan trong các pha. Đây là những lý thuyết cơ bản hết sức cần thiết đối với các nhà phân tích môi trường. Nội dung của chương 3 là cơ sở lý thuyết thống kê để xử lý số liệu phân tích. Người đọc có thể hiểu được bản chất của sai số, tránh được sai số không cần thiết, biết được cách xử lý các tập hợp của các số liệu phân tích để đưa ra kết quả phân tích tin cậy nhất. Các chương 4 và 5 trình bày các phương pháp phân tích cổ điển như phương pháp trọng lượng và phương pháp thể tích; các chương 6, 7 và 8 trình bày cơ sở lý thuyết các phương pháp phân tích hiện đại như các phương pháp điện hóa, các phương pháp quang phổ và các phương pháp tách sắc ký.

PGS.TS. Nguyễn Văn Sức

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

MỤC LỤC

	Trang
LỜI NÓI ĐẦU	3
MỤC LỤC	5
Chương 1: CƠ SỞ CỦA HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG	17
1.1. GIỚI THIỆU	17
1.2. SỰ VẬN CHUYỂN CỦA CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG VÀ SỰ TIẾP CẬN ĐỂ PHÂN TÍCH NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM	18
1.2.1. Sự vận chuyển và biến đổi các chất ô nhiễm hữu cơ	18
1.2.2. Sự vận chuyển của ion kim loại	19
1.3. CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA TRONG HÓA HỌC PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG	21
1.4. CÁC QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH TRONG MÔI TRƯỜNG	22
1.4.1. Các phương pháp phân tích	22
1.4.2. Các bước cơ bản trong phân tích môi trường	23
1.4.3. Thu mẫu phân tích	26
1.4.3.1. Thu mẫu nước	26
1.4.3.2. Thu mẫu rắn	28
1.4.3.3. Thu mẫu không khí	28
1.4.4. Chuẩn bị mẫu để phân tích	29
1.4.5. Phân tích mẫu lặp	30
1.4.6. Định chuẩn tín hiệu phân tích	30
1.5. CÁC DỤNG CỤ CƠ BẢN SỬ DỤNG TRONG HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG	31
1.6. NỒNG ĐỘ HÓA HỌC	35
1.6.1. Nồng độ phần trăm	35
1.6.2. Nồng độ mol/L (M)	35
1.6.3. Nồng độ molan	36

http://tieulun.hopto.org

1.6.4. Nồng độ phần mol (X) 36
1.6.5. Nồng độ đương lượng gam (N) 37
1.6.6. Nồng độ ppm và ppb 37
1.6.7. Các đơn vị sử dụng cho nồng độ chất khí 37
1.7. ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH 39
1.7.1. Điều chế dung dịch dự trữ 39
1.7.2. Điều chế dung dịch bằng cách pha loãng 39
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 41

Chương 2: CÂN BẰNG HÓA HỌC **43**
2.1. GIỚI THIỆU 43
2.2. CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC 43
2.2.1. Biểu diễn định lượng của một hệ cân bằng 44
2.2.2. Cân bằng và nhiệt động học 45
2.2.2.1. Enthalpy 45
2.2.2.2. Entropy 46
2.2.2.3. Năng lượng tự do Gibbs 47
2.2.2.4. Nguyên lý Le Chatellier 48
2.2.3. Các hệ cân bằng thường gặp trong hóa phân tích môi trường 49
2.2.3.1. Hằng số phân ly của nước, K_W 49
2.2.3.2. Cân bằng axit-baz 51
2.2.3.3. Cân bằng của độ tan 53
2.2.3.4. Cân bằng tạo phức 54
2.2.3.5. Cân bằng oxy hóa-khử 55
2.2.3.6. Cân bằng từng bậc 56
2.2.4. Tính nồng độ cân bằng 58
2.3. PHÂN BỐ CỦA CHẤT TAN GIỮA HAI PHA KHÔNG TRỘN LẪN 62
2.3.1. Định luật phân bố Nernst 62
2.3.2. Tỷ lệ phân bố 62

http://tieulun.hopto.org

2.3.3. Hiệu suất chiết 63
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 64

Chương 3: XỬ LÝ SỐ LIỆU PHÂN TÍCH **67**
3.1. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA 67
3.2. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH 68
3.2.1. Xác định sai số 68
3.2.2. Biểu diễn kết quả phân tích và sai số 70
3.2.2.1. Sai số tuyệt đối 70
3.2.2.2. Sai số tương đối 71
3.3. ĐỘ LỆCH CHUẨN 71
3.4. SỰ MỞ RỘNG SAI SỐ 74
3.4.1. Cộng và trừ 74
3.4.2. Nhân và chia 74
3.4.3. Hàm mũ 75
3.4.4. Logarit 76
3.5. GIỚI HẠN XÁC ĐỊNH 76
3.6. KIỂM TRA CÓ NGHĨA 78
3.6.1. Kiểm tra F 78
3.6.2. Kiểm tra *student t* 80
3.6.3. Loại bỏ kết quả 84
3.7. BÌNH PHƯƠNG TỐI THIỂU TUYẾN TÍNH 85
3.8. HỆ SỐ TƯƠNG QUAN 87
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 88

Chương 4: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG **91**
4.1. GIỚI THIỆU 91
4.2. HỆ SỐ TỶ LƯỢNG CỦA PHẢN ỨNG KẾT TỦA 92
4.3. TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG 93

http://tieulun.hopto.org

4.4. TÍNH CHẤT CỦA KẾT TỦA 94
4.4.1. Kích thước hạt và khả năng lọc 94
4.4.2. Quá trình tạo nhân 95
4.4.3. Quá trình phát triển hạt 95
4.5. KẾT TỦA DẠNG KEO 96
4.5.1.Giai đoạn kết tủa 97
4.5.2. Xử lý kết tủa keo 97
4.5.3. Kết tủa tinh thể 98
4.6. ĐỒNG KẾT TỦA 98
4.6.1. Hấp phụ bề mặt 98
4.6.2.Tạo thành tinh thể trộn lẫn 98
4.6.3. Bám dính và bẫy cơ học 99
4.7. LÀM KHÔ KẾT TỦA 99
4.8. ƯU, NHƯỢC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KẾT TỦA 100
4.9. PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG BẰNG KỸ THUẬT ĐỐT CHÁY 100
4.10. CÁC TÁC NHÂN KẾT TỦA VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ SỬ DỤNG TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG 102
4.11. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG TRONG MÔI TRƯỜNG 103
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 105

Chương 5: CHUẨN ĐỘ **107**
5.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ 107
5.1.1. Điểm tương đương 108
5.1.2. Điểm cuối 108
5.1.3. Chất chỉ thị 108
5.1.4. Đường cong chuẩn độ 109
5.1.5. Các chất chuẩn trong chuẩn độ 109
5.1.5.1. Chất chuẩn sơ cấp 109

http://tieulun.hopto.org

5.1.5.2. Chất chuẩn thứ cấp 110
5.1.6. Biểu diễn nồng độ trong chuẩn độ 110
5.1.6.1. Nồng độ phân tử gam (molarity) 110
5.1.6.2. Nồng độ phân tử gam phân tích 110
5.1.6.3. Nồng độ cân bằng hoặc nồng độ các cấu tử 111
5.1.6.4.Tính toán với nồng độ phân tử 111
5.1.6.5. Tính chuẩn độ với nồng độ đượng lượng 113
5.1.6.6. Một số các đơn vị khác được biểu diễn trong kết quả phân tích 113
5.1.7. Độ chuẩn 115
5.2. CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA 115
5.2.1. Giới thiệu 115
5.2.2. Đường cong chuẩn chuẩn độ kết tủa 116
5.2.2.1. Trước khi bắt đầu chuẩn độ 116
5.2.2.2. Trước điểm tương đương 116
5.2.2.3. Điểm tương đương 118
5.2.2.4. Sau điểm tương đương 119
5.2.2.5. Xác định điểm cuối 120
5.2.2.5.1. Phương pháp xác định bằng chuẩn độ điện thế 120
5.2.2.5.2. Các phương pháp hóa học xác định điểm cuối trong chuẩn độ kết tủa 121
5.2.2.5.2.1. Phương pháp Mohr 121
5.2.2.5.2.2. Phương pháp Volhard 122
5.2.2.5.2.3. Phương pháp Fajans 123
5.2.2.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến điểm cuối hấp phụ 124
5.2.2.7. Ứng dụng phân tích định lượng của chuẩn độ kết tủa 125
5.3. CHUẨN ĐỘ AXIT-BAZ 126
5.3.1. Các chất chuẩn trong chuẩn độ axit-baz 126
5.3.2. Dung dịch chuẩn HCl 127
5.3.3. Dung dịch đệm 128
5.3.3.1. Một số phương pháp điều chế dung dịch đệm 129

http://tieulun.hopto.org

5.3.3.2. Ảnh hưởng của axít và baz khi thêm vào dung dịch đệm 132
5.3.3.3. Dung tích đệm 134
5.3.4. Đường cong chuẩn độ axit-baz 135
5.3.4.1. Chuẩn độ axit mạnh với baz mạnh 136
5.3.4.2. Chuẩn độ axit yếu hoặc baz yếu 141
5.3.4.3. Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ axit-baz 146
5.3.5. Chuẩn độ axit-baz phức tạp 147
5.3.5.1. Đường cong chuẩn độ 149
5.3.5.2. Chuẩn độ hỗn hợp HCO_3^-/CO_3^{2-} 154
5.3.6. Tính sai số trong chuẩn độ axit-baz 155
5.3.7. Ứng dụng phương pháp chuẩn độ axit-baz trong môi trường nước 156
5.4. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC 161
5.4.1. Một số khái niệm về phức chất 161
5.4.2. Giới thiệu về EDTA 164
5.4.2.1. Ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức của EDTA 165
5.4.2.2. Hằng số tạo phức EDTA - kim loại 165
5.4.2.3. Hằng số tạo thành điều kiện kim loại - EDTA 166
5.4.2.4. EDTA cạnh tranh với các phối tử tạo phức khác 169
5.4.3. Đường cong chuẩn độ EDTA 170
5.4.4. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA 175
5.4.5. Các kỹ thuật chuẩn độ EDTA 176
5.4.6. Áp dụng chuẩn độ phức chất trong môi trường 177
5.5. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA - KHỬ 178
5.5.1. Lý thuyết xác định điểm tương đương trong chuẩn độ oxy hóa - khử 178
5.5.2. Xây dựng đường cong chuẩn độ oxy hóa - khử 181
5.5.3. Một số tác nhân oxy hóa sử dụng để oxy hóa chất phân tích 183
5.5.4. Dung dịch chuẩn trong chuẩn độ oxy hóa - khử 184
5.5.5. Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ oxy hóa - khử 186

http://tieulun.hopto.org

5.5.5.1. Chất chỉ thị chung 186
5.5.5.2. Chất chỉ thị riêng biệt 188
5.5.6. Ứng dụng chuẩn độ oxy hóa khử trong phân tích môi trường 188
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 190

Chương 6: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA **195**
6.1. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ 195
6.2. ĐIỆN THẾ VÀ NỒNG ĐỘ - PHƯƠNG TRÌNH NERST 196
6.3. CÁC ĐIỆN CỰC SO SÁNH 196
6.3.1. Điện cực hydro 196
6.3.2. Điện cực calomel 197
6.3.3. Điện cực Ag/AgCl 198
6.4. CÁC ĐIỆN CỰC CHỈ THỊ KIM LOẠI 199
6.4. 1. Điện cực chỉ thị loại 1 199
6.4.2. Điện cực loại 2 199
6.5. ĐIỆN CỰC MÀNG 200
6.5.1. Màng chọn lọc ion 201
6.5.2. Điện cực chọn lọc ion thủy tinh 201
6.6. ỨNG DỤNG KỸ THUẬT ĐO ĐIỆN THẾ 202
6.6.1. Phân tích định lượng sử dụng chuẩn ngoài 202
6.6.2. Phân tích định lượng bằng cách sử dụng phương pháp thêm chuẩn 204
6.7. PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ 205
6.7.1. Hoạt động của điện cực giọt thủy ngân (DME) 206
6.7.2. Dòng khuếch tán 207
6.7.3. Thế bán sóng 207
6.7.4. Phương pháp volta hòa tan 208
6.8. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG 209

http://tieulun.hopto.org

6.8.1. Đo pH 209
6.8.2. Đo độ dẫn điện 210
6.8.3. Đo oxy hòa tan (DO) 211
6.8.4. Phân tích vết kim loại nặng trong các đối tượng môi trường 212
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 212

Chương 7: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG PHỔ 215
7.1. QUÁ TRÌNH HẤP THỤ BỨC XẠ 215
7.1.1. Sự hấp thụ nguyên tử 215
7.1.2. Sự hấp thụ phân tử 216
7.1.3. Quang phổ 216
7.1.4. Phổ UV/Vis đối với phân tử và ion 217
7.2. ĐỊNH LUẬT LAMBERT-BEER 218
7.3. XÁC ĐỊNH ĐỘ HẤP THỤ RIÊNG 220
7.4. ĐO ĐỘ HẤP THỤ 221
7.5. CÁC BỘ PHẬN CƠ BẢN CỦA CÁC QUANG PHỔ KẾ 222
7.5.1. Nguồn năng lượng 222
7.5.2. Lựa chọn bước sóng 222
7.5.3. Đầu đo (detector) 224
7.6. QUANG PHỔ UV/VIS 224
7.7. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG 226
7.8. QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI 230
7.9. QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ 231
7.9.1. Nguyên tử hóa bằng ngọn lửa 232
7.9.2. Nguyên tử hóa nhiệt điện 233
7.9.3. Phương pháp nguyên tử hóa hỗn hợp 234
7.9.4. Ứng dụng của AAS 234
7.10. QUANG PHỔ PHÁT XẠ 235
7.10.1. Thiết bị quang phổ phát xạ 236

http://tieulun.hopto.org

7.10.2. Ứng dụng quang phổ phát xạ 237
7.11. QUANG PHỔ DỰA TRÊN SỰ TÁN XẠ 238
7.11.1. Nguồn gốc tán xạ 239
7.11.2. Độ đục 239
7.11.3. Xác định nồng độ bằng phương pháp đo độ đục 239
CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP 241

Chương 8: TÁCH PHÂN TÍCH CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ **245**
8.1. GIỚI THIỆU 245
8.2. ĐẠI CƯƠNG LÝ THUYẾT SẮC KÝ CỘT 245
8.3. SẮC KÝ ION 248
8.3.1. Nguyên tắc của tách sắc ký ion 249
8.3.2. Các loại pha tĩnh 249
8.4. SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP 253
8.5. SẮC KÝ KHÍ 255
8.5.1. Cột và các pha tĩnh 256
8.5.2. Áp dụng sắc ký khí 257

TÀI LIỆU THAM KHẢO **259**

http://tieulun.hopto.org

CÁC KÝ HIỆU VÀ ĐƠN VỊ

Ký hiệu		
AAS	Phổ hấp thụ nguyên tử	Atomic absorption spectrometry
atm	Áp suất	Amosphere
BOD	Nhu cầu oxy sinh hóa	Biological chemistry demand
COD	Nhu cầu oxy hóa học	Chemical oxygen demand
EDTA	Ethylendiamintetraaciacetic	
GC	Sắc ký khí	Gas chromatography
IC	Sắc ký ion	Ion chromatography
ICP	Plasma cảm ứng	Inductively coupled plasma
NO_x	$NO + NO_2$	
SO_x	$SO_2 + SO_3$	
Pa	Áp suất	Pascal
ppb	Phần tỷ	Parts per billion
ppm	Phần triệu	Parts per mollion
V	Thể tích	Volume
R	Hằng số khí	Universal gas constant
t	Thời gian	Time
T	Nhiệt độ tuyệt đối	Temperature in Kelvins
C	Nhiệt dung riêng	Specific heat
ΔE	Biến thiên nội năng	Internal energy change

http://tieulun.hopto.org

ΔH	Biến thiên hiệu ứng nhiệt phản ứng	Enthalpy change
ΔS	Biến thiên entropy	Entropy change
ΔG	Thay đổi năng lượng tự do	Free energy change
K_c	Hằng số cân bằng	Equilibrium constant
K_w	Tích số ion của nước	Ion product for water
pK_w	Logarit âm của K_w	Negative logarite of K_w
K_a	Hằng số phân ly của axit yếu	Ionization constant of weak acid
pK_a	Logarit âm của K_a	Negative logarite of K_a
K_b	Hằng số phân ly của baz	Ionization constant of baz
pK_b	Logarit âm của K_b	Negative logarite of K_b
K_{sp}	Tích số tan	Solubility product constant
K_f	Hằng số tạo thành	Formation constant
K_D	Hằng số phân hùy	Deformation constant
TSS	Tổng chất rắn lơ lửng	Total suspended solids
TDS	Tổng chất rắn hòa tan	Total dissolved solids
VSS	Chất rắn lơ lửng bay hơi	Volatile suspended solids
COD	Nhu cầu oxy hóa học	Chemical oxygen demand
BOD	Nhu cầu oxy sinh hóa	Biological chemistry demand
DO	Oxy hòa tan	Dissolved oxygen
ρ	Tỷ khối	Density
D_i	Hệ số khuếch tán	Diffision coefficient

http://tieulun.hopto.org

N_i	Nồng độ phần mol	The mole fraction
μ_i	Thế hóa học của cấu tử i	Chemical potential of component i
μ^0_i	Thế hóa học của chất tinh khiết i	Chemical potential of a pure component i
γ	Hệ số hoạt độ	Activation coefficent
$K_{f'}$	Hằng số bền điều kiện	Conditional formation constant
RSS	Quá bão hòa tương đối	Relative supersaturating
UV	Bức xạ tử ngoại	Ultra Violet
σ	Độ lệch chuẩn	Standard deviation
λ	Bước sóng	wavelength

http://tieulun.hopto.org

Chương 1
CƠ SỞ CỦA HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Mục tiêu chương 1

- *Hiểu rõ được cơ sở và các quá trình của hóa phân tích môi trường.*
- *Hiểu biết các quá trình biến đổi chất ô nhiễm trong hệ thống môi trường.*
- *Nắm được các phương pháp chuẩn bị mẫu để phân tích cho các đối tượng môi trường.*
- *Nắm được các phương pháp tính nồng độ trong hóa phân tích.*

1.1. GIỚI THIỆU

Tất cả mọi vật chất tồn tại xung quanh chúng ta đều được tạo thành bởi các chất hóa học. Hóa phân tích xác định những chất hóa học đó là những chất gì (định tính)? Số lượng của chúng là bao nhiêu (định lượng)? Nói một cách khác, hóa học phân tích quan tâm đến sự phân tách, nhận biết và xác định lượng tương đối của các thành phần tạo ra vật chất.

Hóa phân tích môi trường là dựa trên cơ sở lý thuyết của hóa học phân tích nói chung để áp dụng và phát triển trong phân tích các đối tượng môi trường. Do vậy, các đọc giả quan tâm đến phân tích môi trường, trước hết phải nắm được tất cả các phương pháp phân tích bao gồm các phương pháp phân tích cổ điển (trọng lượng, thể tích) và các phương pháp phân tích hiện đại (quang phổ, điện hóa, sắc ký ion, sắc ký khí,…).

Hóa học phân tích môi trường là xác định các thành phần vết, vi lượng và đa lượng các chất độc hại trong môi trường nước, môi trường đất và môi trường không khí, giúp cho các nhà nghiên cứu môi trường có thể đánh giá mức độ ô nhiễm, nguồn gốc của các chất ô nhiễm và sự lan truyền của chúng trong hệ thống môi trường. Ví dụ, cần phải xác định các thành phần của nitơ thay đổi do quá trình nitrat hóa, khử nitrat hoặc được sử dụng trong cố định đạm bởi thực vật trong chu trình nitơ, hoặc phải biết được ở nồng độ nào của các hợp chất nitơ có thể gây ra sự phú dưỡng và gây độc cho động vật và thực vật. Tất cả các vấn đề cần quan tâm này đều liên quan đến phân tích.

Hoạt động của con người đã tác động mạnh mẽ đến sự cân bằng vốn có của hệ thống môi trường. Nồng độ kim loại nặng, các chất hữu cơ độc hại trong môi trường đất và nước tăng lên đã ảnh hưởng đến sự sống

http://tieulun.hopto.org

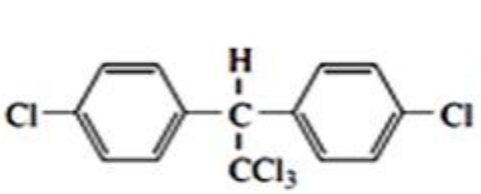
của động vật và thực vật và chính con người bị tác động trở lại bởi các chất độc đó thông qua chuỗi dây chuyền thực phẩm. Làm thế nào để kiểm soát được hành vi của các chất độc trong môi trường nếu không có những công cụ để phân tích xác định chúng?

1.2. SỰ VẬN CHUYỂN CỦA CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG VÀ SỰ TIẾP CẬN ĐỂ PHÂN TÍCH NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM

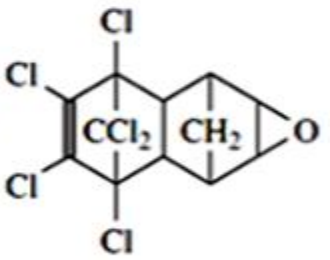
Chúng ta đã biết về sự ảnh hưởng của môi trường đến các hợp chất hóa học là phụ thuộc vào nồng độ của chúng. Vật chất luôn vận chuyển giữa các thành phần môi trường bao gồm khí quyển, thủy quyển và địa quyển. Ở mỗi giai đoạn vận chuyển nồng độ của các hợp chất sẽ bị biến đổi bởi sự chuyển pha, pha loãng hoặc tăng nồng độ (làm giàu). Nước và không khí là những con đường chính cho các chất ô nhiễm lan truyền. Trong môi trường nước, các hạt keo đóng vai trò chủ đạo để vận chuyển chất ô nhiễm. Phần lớn chất ô nhiễm bị lắng đọng thành trầm tích do kết tủa, phần còn lại là các ion tự do hoặc các phức hòa tan bị hấp phụ trên bề mặt của hạt keo. Chất ô nhiễm có thể di chuyển với một khoảng cách hàng nghìn kilomet từ nguồn thải trong khí quyển. Ví dụ, SO_2 đã bao trùm toàn bộ châu Âu khi núi lửa Helen ở Mỹ phun trào.

1.2.1. Sự vận chuyển và biến đổi các chất ô nhiễm hữu cơ

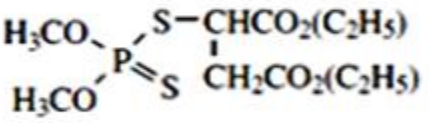
Chất ô nhiễm hữu cơ đang rất được các nhà nghiên cứu môi trường quan tâm. Chúng có nguồn gốc từ các quá trình sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và giao thông vận tải. Những hợp chất hữu cơ được quan tâm nhiều nhất là những chất ít bay hơi, có trọng lượng phân tử tương đối cao (> 200). Những hợp chất hữu cơ này thường chứa clo (Cl), ví dụ:



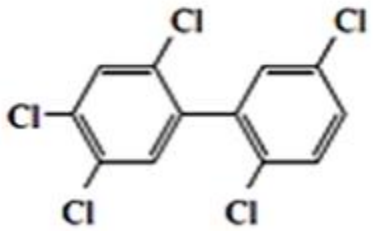
p,p′-DDT
(an organochlorine pesticide)



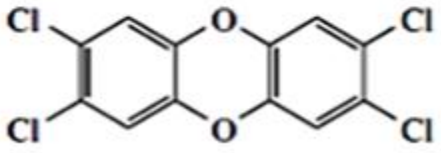
Dieldrin
(an organochlorine pesticide)



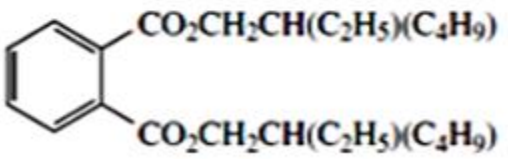
Malathion
(a phosphorus-based pesticide)



2,2′,4,5,5′-Pentachlorobiphenyl
(a polychlorinated biphenyl (PCB))



2,3,7,8-Tetrachloro-*p*-dioxin
(a dioxin)



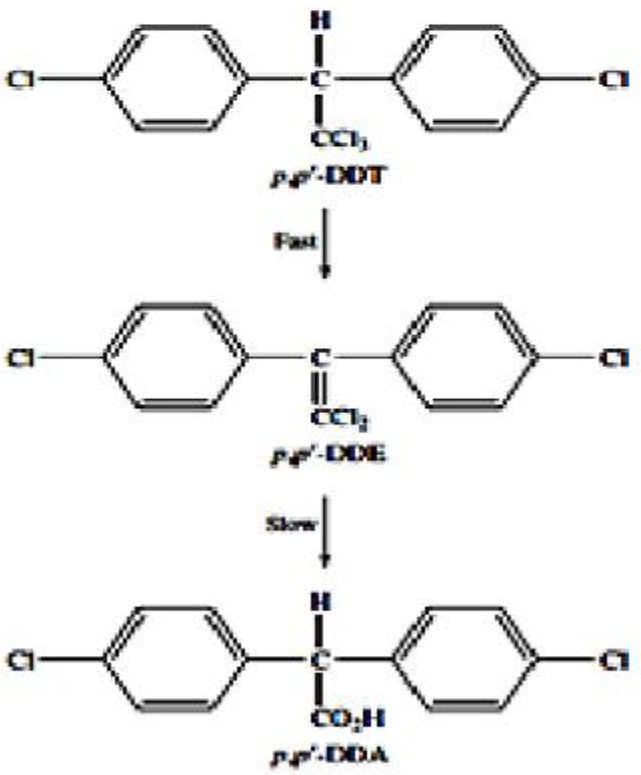
Bis(2-ethylhexyl)phthalate
(a phthalate ester)

http://tieulun.hopto.org

Độ hòa tan của các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước phụ thuộc vào sự phân cực của các nhóm chức trong chất hữu cơ. Nói chung, trừ các chất hữu cơ có các nhóm chức phân cực như -OH, $-NH_2$ là những hợp chất ion trong nước, những chất còn lại tan rất chậm trong môi trường nước; độ tan giảm khi trọng lượng phân tử tăng. Khi các hợp chất hữu cơ có độ tan trong nước giảm thì độ tan trong dung môi hữu cơ tăng lên. Do vậy, các chất ô nhiễm hữu cơ thường tập trung trong mỡ của động vật hoặc những cơ quan thường tiếp xúc với dịch chất, (ví dụ, tích lũy trong thận).

Các hợp chất hữu cơ có độ tan thấp và trọng lượng phân tử cao cùng với các hợp chất hữu cơ kỵ nước sẽ gắn trên bề mặt chất rắn lơ lửng. Diện tích bề mặt chất rắn càng lớn, khả năng hấp phụ của chúng với các hợp chất hữu cơ càng cao. Các hạt rắn mang chất hữu cơ lắng đọng tạo thành trầm tích chứa nhiều chất ô nhiễm hữu cơ khó tan trong nước.

Khi thâm nhập vào cơ thể động vật và cơ thể người, các hợp chất hữu cơ được các cơ quan hấp thụ và nhanh chóng chuyển hóa chúng thành các phân tử dễ tan để đào thải ra ngoài. Tốc độ chuyển hóa phụ thuộc vào cấu trúc phân tử. Các hợp chất chứa clo có tốc độ chuyển hóa chậm nhất, ví dụ về sự chuyển hóa DDT trong hình 1.1 dưới đây:



Hình 1.1. *Sự chuyển hóa của DDT trong môi trường*

1.2.2. Sự vận chuyển của ion kim loại

Những kim loại được các nhà phân tích môi trường quan tâm là những kim loại trong nhóm chuyển tiếp thứ nhất và những kim loại thuộc các nhóm sau nhóm kim loại chuyển tiếp. Những kim loại này được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, chúng được gọi là kim loại nặng, ví dụ

http://tieulun.hopto.org

như Pb, Cd và Hg. Các kim loại nặng có hệ số làm giàu sinh học rất lớn (phương trình 1.1) trong các sinh vật biển, có độ độc cao. Một số kim loại nặng như Pb, Cd và Hg không có chức năng sinh học của tự nhiên.

$$\text{Hệ số làm giàu sinh học} = \frac{\text{Nồng độ của chất trong sinh vật}}{\text{Nồng độ của chất môi trường nước xung quanh}} \quad (1.1)$$

Các ion kim loại thâm nhập vào môi trường thường ở dạng không tan trong chất thải công nghiệp, trong các sản phẩm bị hỏng, hoặc là một phần của quá trình tự nhiên. Sự lắng đọng ion kim loại từ khí quyển thường tạo thành các muối ít tan. Tuy nhiên, độ tan của kim loại tăng lên khi pH giảm xuống. Độ tan của kim loại còn phụ thuộc vào sự có mặt của các tác nhân tạo phức do con người tạo ra (chất hoạt động bề mặt), hoặc có sẵn trong tự nhiên như axit humic là một axit được tạo thành do phân hủy thực vật.

Khi pH của môi trường nước tăng lên, các ion kim loại chuyển tiếp sẽ kết tủa. Sự sa lắng của các ion kim loại có nồng độ lớn sẽ kéo theo vết các kim loại khác (đồng kết tủa). Ion kim loại cũng tương tác với trầm tích qua các cơ chế sau đây:

- Hấp phụ
- Trao đổi ion
- Tạo phức bên trong trầm tích

Sự thay đổi thế oxy hóa – khử của nước tự nhiên có thể dẫn đến lắng đọng hoặc hòa tan các ion kim loại. Hầu hết các ion kim loại chuyển tiếp có thể tồn tại trong dung dịch một số các trạng thái oxy hóa khác nhau. Ví dụ, Fe(II) tồn tại trong dung dịch axit. Ở điều kiện oxy hóa kiềm, Fe(II) trở thành Fe(III) và bị kết tủa dưới dạng $Fe(OH)_3$. Ở điều kiện khử, SO_4^{2-} bị khử thành S^{2-}, dẫn đến lắng đọng các ion Pb(II) hoặc Cd(II) dưới dạng PbS và CdS.

Từ những con đường vận chuyển của các ion kim loại đã trình bày ở trên, chúng có thể thâm nhập vào bên trong cơ thể của sinh vật thông qua dây chuyền thực phẩm. Nhiều ion kim loại tồn tại trong các tế bào, mô tế bào ở dạng ion. Các ion kim loại khác như Cd và Hg có thể biến đổi thành các hợp chất cơ kim cộng hóa trị và được tích lũy trong các tế bào mỡ. Ví dụ, trong bảng 1.1 đưa ra sự phân bố của Cd và Pb trong các cơ quan của con điệp – một loài động vật biển có vỏ.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 1.1. *Nồng độ vết các nguyên tố trong một số cơ quan của con điệp – một động vật biển hai mảnh, nước và trầm tích biển nơi thu mẫu*

Mẫu	Phần trăm của toàn bộ cơ thể	Nồng độ (mg/kg)	
		Pb	Cd
Mang	10	52	< 20
Cơ	24	<5	<20
Mô mỡ	17	8	2000
Ruột	1	28	< 20
Thận	1	137	< 20
Tuyến sinh dục	20	78	< 20
Trầm tích	-	<5	< 20
Nước biển	-	3	0,11

1.3. CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA TRONG HÓA HỌC PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Trên cơ sở của hóa học phân tích nói chung, những khái niệm và định nghĩa trong hóa phân tích môi trường được phát biểu như sau:

- **Phân tích định tính** (qualitative analysis), xác định sự có mặt của các thành phần chất ô nhiễm trong mẫu phân tích

- **Phân tích định lượng** (quantitative analysis), xác định lượng các thành phần chất ô nhiễm có mặt trong mẫu là bao nhiêu

- **Chất phân tích** (analytes), các thành phần được quan tâm trong mẫu

- **Chất nền** (matrix), tất cả các thành phần trong mẫu trừ chất phân tích

- **Phản ứng chọn lọc** (selective reaction), có thể xảy ra với các chất khác nhưng thể hiện mức độ ưu tiên đối với chất quan tâm

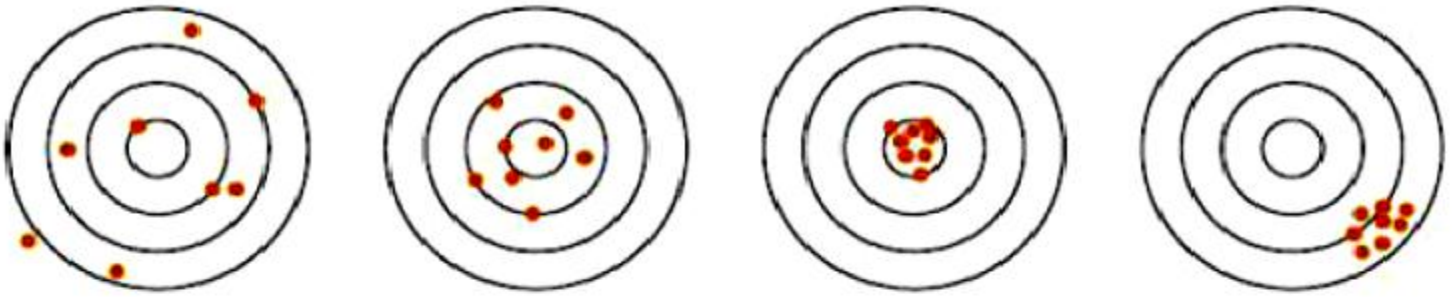
- **Phản ứng đặc trưng** (specific reaction), chỉ xảy ra với chất quan tâm

- **Giới hạn xác định (**detection limit**),** phát biểu thống kê về lượng nhỏ nhất của chất phân tích có thể được xác định với sự tin cậy

- **Độ đúng** (precision), trình bày độ lặp lại của kết quả. Nếu đo định lượng một số lần và các giá trị gần với các giá trị khác, phép đo là chính xác. Nếu các kết quả thay đổi rộng, phép đo không chính xác

http://tieulun.hopto.org

• **Độ chính xác** (accuracy), trình bày các giá trị đo được gần như thế nào với giá trị "thực". Nếu sử dụng chất chuẩn, độ chính xác là giá trị đo được gần như thế nào với giá trị đã biết. Hình 1.2 biểu diễn của độ đúng và độ chính xác trong phân tích



Hình 1.2. *Minh họa độ đúng và độ chính xác trong phân tích*

1.4. CÁC QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH TRONG MÔI TRƯỜNG

Các quá trình phân tích là một tập hợp những hoạt động bao gồm thu mẫu, xử lý mẫu, lựa chọn phương pháp phân tích, xử lý số liệu, ghi kết quả và bàn giao kết quả cho khách hàng. Lựa chọn các phương pháp phân tích là một trong những yếu tố quan trọng và có tính quyết định đến kết quả phân tích.

1.4.1. Các phương pháp phân tích

Trước khi các thiết bị phân tích hiện đại ra đời, hầu hết các tham số chất lượng quan trọng của môi trường nước, một số chất ô nhiễm trong môi trường đất và không khí được phân tích bằng các phương pháp cổ điển. Hai phương pháp cổ điển chủ yếu được sử dụng là phương pháp trọng lượng và phương pháp thể tích. Ngày nay, các kỹ thuật phân tích phát triển nhanh chóng đưa ra các các thiết bị phân tích hiện đại có tính chọn lọc và độ nhạy cao, và có thể phân tích đồng thời được nhiều nguyên tố trong cùng mẫu phân tích như các phương pháp điện hóa, quang phổ. Nói chung, mối liên quan giữa chất phân tích và phương pháp phân tích được tóm tắt như sau:

- Phân tích trọng lượng - dựa trên phép đo trọng lượng
- Phân tích chuẩn độ - dựa trên phép đo thể tích
- Phân tích điện hóa - dựa trên phép đo thế, dòng, điện trở, điện tích…
- Phân tích quang phổ - dựa trên sự tương tác của bức xạ điện từ
- Phân tích sắc ký - dựa trên sự phân tách vật chất do tương tác của chất với hai pha khác nhau

http://tieulun.hopto.org

Những bước tiến hành phân tích cần phải được xác định để đảm bảo thu được các kết quả tin cậy. Những thông tin ban đầu cần phải biết là:

- Phân tích toàn diện là xác định lượng của mỗi một thành phần trong mẫu
- Phân tích cơ bản là xác định lượng của mỗi nguyên tố có mặt mà không quan tâm tới thành phần thực
- Phân tích từng phần là xác định một số giới hạn các chất trong mẫu. Thông tin này thường gặp trong thực tế

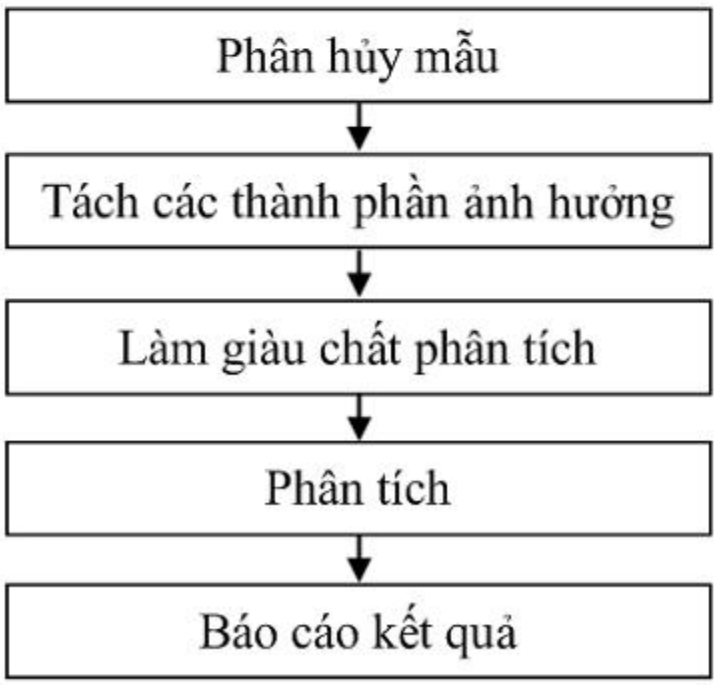
1.4.2. Các bước cơ bản trong phân tích môi trường

Trước khi thực hiện phân tích cần phải xem xét một số yếu tố sau:

- Kỹ thuật phân tích sẽ được sử dụng
- Lấy mẫu và chuẩn bị lấy mẫu
- Áp dụng phương pháp thích hợp
- Phân tích số liệu và báo cáo kết quả

Những yếu tố cần phải xem xét trong kỹ thuật phân tích sẽ được sử dụng bao gồm độ chính xác và độ nhạy, giá thành phân tích, số mẫu sẽ được phân tích, số chỉ tiêu sẽ được phân tích…

Các phương pháp lựa chọn để phân tích đủ chọn lọc cho nhiều năm, thường với một lượng mẫu nhỏ. Làm giàu mẫu có thể sử dụng để làm giảm giới hạn xác định của kỹ thuật phân tích. Ngoài ra, giai đoạn phân tích sơ bộ có thể tiến hành để loại bỏ các thành phần ngăn cản. Chúng ta có thể thiết lập một sơ đồ phân tích điển hình với sự bao trùm của nhiều phương pháp phân tích môi trường được mô tả trong hình 1.3.



Hình 1.3. *Sơ đồ kế hoạch phân tích mẫu môi trường*

http://tieulun.hopto.org

Bảng 1.2 đưa ra các phương pháp phân tích chất vô cơ và hữu cơ trong các mẫu nước, mẫu chất thải rắn, lỏng và mẫu sinh học được sử dụng trong phòng phân tích môi trường.

Bảng 1.2. *Các chất ô nhiễm trong môi trường nước và phương pháp xác định*

Chất hóa học	**Ý nghĩa trong nước**	**Phương pháp phân tích**
Độ axit	Chỉ thị ô nhiễm công nghiệp hoặc nước thoát từ các mỏ	Chuẩn độ
Độ kiềm	Xử lý nước, đệm, tái tạo rong tảo	Chuẩn độ
Nhôm	Xử lý nước, đệm	AAS, ICP
Amonia	Phát triển rong tảo, ô nhiễm	UV/Vis
Arsen	Chất ô nhiễm độc hại	UV/Vis, AAS, ICP
Bari	Chất ô nhiễm độc hại	AAS, ICP
Berily	Chất ô nhiễm độc hại	AAS, UV/Vis, ICP
Bo	Chất ô nhiễm độc hại	UV/Vis, ICP
Brom	Nước thải công nghiệp	UV/Vis, đo thế, sắc ký ion
Cadmi	Chất ô nhiễm độc hại	AAS, ICP
Canxi	Độ cứng, sinh sản, xử lý	AAS, ICP, chuẩn độ
Dioxit carbon	Hoạt động của vi khuẩn, ăn mòn	Chuẩn độ, điện hóa, sắc ký ion
Clorit	Nước nhiễm mặn	Chuẩn độ, điện hóa
Clorin	Xử lý nước	UV/Vis
Crom	Chất ô nhiễm độc hại	UV/Vis
Đồng	Sinh trưởng thực vật	AAS, ICP
Cyanit	Chất ô nhiễm độc hại	UV/Vis, đo thế, sắc ký chọn lọc ion
Florit	Xử lý nước, độc ở mức cao	UV/Vis, đo thế, sắc ký chọn lọc ion
Độ cứng	Chất lượng nước, xử lý nước	AAS, chuẩn độ
Iodit	Chất thải công nghiệp	Xúc tác, đo thế
Sắt	Chất lượng nước, xử lý nước	AAS, ICP, UV/Vis

http://tieulun.hopto.org

Chất hóa học	Ý nghĩa trong nước	Phương pháp phân tích
Chì	Chất ô nhiễm độc hại	AAS, ICP, UV/Vis
Liti	Chỉ thị ô nhiễm	AAS, AES
Manhê	Độ cứng	AAS, ICP
Mangan	Chất lượng nước	AAS, ICP
Thủy ngân	Chất ô nhiễm độc hại	AAS
Metan	Hoạt động của vi khuẩn yếm khí	Chỉ thị đốt cháy
Nitrat	Độc, tăng trưởng rong tảo	AAS, UV/Vis
Nitrit	Chất ô nhiễm độc hại	UV/vis, sắc ký chọn lọc ion
Nitơ	Vật liệu protein	UV/Vis
Dầu mỡ	Ô nhiễm công nghiệp	Trọng lượng
Carbon hữu cơ	Chỉ thị ô nhiễm hữu cơ	Đo oxy hóa - CO_2
Chất ô nhiễm hữu cơ	Chỉ thị ô nhiễm hữu cơ	Hấp thụ bằng than hoạt tính
Oxy	Chất lượng nước	Chuẩn độ, điện hóa
BOD	Chất lượng nước và ô nhiễm nước	Vi sinh vật - chuẩn độ
COD	Chất lượng nước và ô nhiễm nước	Chuẩn độ oxy hóa hóa học
Ozon	Xử lý nước	Chuẩn độ
Thuốc trừ sâu	Ô nhiễm nước	Sắc ký khí
pH	Chất lượng nước và ô nhiễm nước	Đo thế
Phenol	Ô nhiễm nước	Chưng cất - UV/Vis
Phosphat	Tái tạo, ô nhiễm	UV/Vis
Kali	Tái tạo, ô nhiễm	AAS, AES
Selen	Chất ô nhiễm độc hại	UV/Vis, ICP
Silica	Chất lượng nước	UV/Vis, ICP
Bạc	Chất lượng nước	AAS, ICP

http://tieulun.hopto.org

Chất hóa học	Ý nghĩa trong nước	Phương pháp phân tích
Natri	Chất lượng nước	AAS, AES, ICP, quang kế ngọn lửa
Stronti	Chất lượng nước	AAS, ICP, quang kế ngọn lửa
Sulfat	Chất lượng nước, ô nhiễm nước	Sắc ký ion
Sulfit	Chất lượng nước, ô nhiễm nước	UV/Vis, chuẩn độ
Chất hoạt động bề mặt	Ô nhiễm nước	UV/Vis
Tanin, lignhin	Chất lượng nước, ô nhiễm nước	UV/Vis
Vanadi	Chất lượng nước, ô nhiễm nước	ICP
Kẽm	Chất lượng nước, ô nhiễm nước	AAS, ICP

1.4.3. Thu mẫu phân tích

Đối với mẫu phân tích cần chú ý mẫu có đại diện hay không, các bước lấy mẫu, chuẩn bị mẫu phải được chú ý để đảm bảo các kết quả thu được phản ánh thành phần trung bình của mẫu. Khi lấy mẫu cần phải có một số hiểu biết về mẫu phân tích. Ví dụ, như nguồn gốc và lịch sử của mẫu. Một trong những yếu tố cần phải chú ý trong khi lấy mẫu là lựa chọn một cách ngẫu nhiên mẫu để phân tích. Quá trình thu mẫu cần phải được thực hiện theo mấy điểm chính như sau:

- Vị trí lấy mẫu
- Số mẫu cần phải lấy
- Kích thước của mẫu (khối lượng hoặc thể tích được lấy)
- Vận chuyển mẫu về phòng thí nghiệm như thế nào và kế hoạch lưu giữ mẫu

1.4.3.1. Thu mẫu nước

Tùy thuộc vào các chỉ tiêu phân tích để lựa chọn phương pháp thu mẫu. Thông thường khoảng thời gian lấy mẫu và phân tích càng ngắn thì kết quả phân tích càng chính xác. Thực vậy, một số chất phân tích phải được phân tích ngay khi lấy mẫu ngoài hiện trường chỉ trong vài phút. Ví dụ, khi phân tích một số chỉ tiêu trong mẫu môi trường nước như đo nhiệt độ của nước phải đo ngay ở vị trí nơi lấy mẫu. Sau khi lấy mẫu vài phút,

http://tieulun.hopto.org

pH của nước có thể thay đổi, các khí hòa tan (O_2, CO_2, H_2S, Cl_2) có thể bị mất hoặc các chất khí khác (O_2, CO_2) có thể bị hấp thụ từ khí quyển. Do vậy, các chỉ tiêu phân tích như pH, nhiệt độ và các chất khí hòa tan luôn được phân tích ngay tại hiện trường. Các phản ứng oxy hóa có thể gây ra những sai số đáng kể, ví dụ, Fe(II) và Mn(II) hòa tan bị oxy hóa thành các hợp chất Fe(III) và Mn(IV) không tan khi mẫu nước bị phơi nhiễm trong khí quyển. Hoạt động của vi sinh vật có thể làm giảm phenol hoặc giá trị nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), làm thay đổi cân bằng amonia-nitrat-nitrit hoặc thay thế tỷ lệ sulfat và sulfit. Iodit và cyanit thường bị oxy hóa. Cr(VI) trong dung dịch có thể bị khử thành Cr(III) không tan. Natri, silicat và boron có thể rò rỉ ra mẫu từ thành của bình đựng mẫu…

Rất khó để duy trì được hoàn toàn thành phần của mẫu ban đầu đặc biệt là mẫu nước do những biến đổi thành phần trong thời gian bảo quản mẫu. Tuy nhiên, một số chất bổ sung và các kỹ thuật xử lý có thể được sử dụng để hạn chế sự phân hủy của mẫu. Các phương pháp bảo quản mẫu nước đưa ra trong bảng 1.3. Phương pháp phổ biến nhất để bảo quản mẫu nước là làm lạnh đến 4^0C. Làm lạnh sẽ tránh được sự thay đổi vật lý của mẫu – tạo ra kết tủa và mất các chất khí, điều này có thể ảnh hưởng bất lợi cho thành phần mẫu phân tích. Axit hóa được áp dụng chủ yếu cho các mẫu phân tích kim loại để ngăn cản kết tủa, và nó cũng làm chậm hoạt động của vi sinh vật. Trong trường hợp phân tích kim loại, mẫu nên được lọc trước khi thêm axit. Thời gian lưu mẫu thay đổi từ zero cho các tham số nhiệt độ hoặc oxy hòa tan cho tới sáu tháng đối với kim loại. Nhiều loại mẫu bao gồm mẫu để phân tích độ axit, độ kiềm, các dạng của nitơ hoặc phospho nên chỉ bảo quản trong thời gian 24 giờ.

Bảng 1.3: *Một số phương pháp bảo quản mẫu nước*

Kỹ thuật bảo quản	**Ảnh hưởng đến mẫu**	**Loại mẫu để phân tích**
Axit nitric	Giữ kim loại trong dung dịch	Mẫu chứa kim loại
Axit sulfuric	Vi khuẩn Tạo sulfat với baz bay hơi	Mẫu dễ phân hủy sinh học chứa carbon hữu cơ, dầu, mỡ Mẫu chứa amin, hoặc amonia
Natri hydroxyt	Tạo muối natri từ các axit bay hơi	Mẫu chứa các axit hữu cơ bay hơi hoặc cyanide
Phản ứng hóa học	Cố định các thành phần hạt	Mẫu để phân tích oxy hòa tan sử dụng phương pháp Winkler

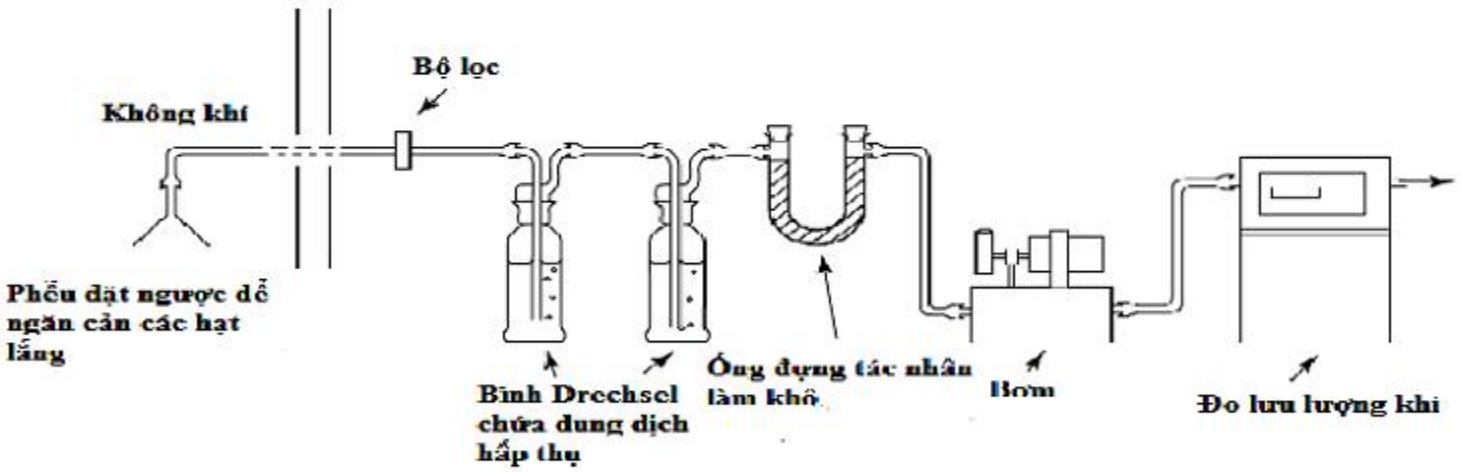
http://tieulun.hopto.org

1.4.3.2. Thu mẫu rắn

Các mẫu rắn bao gồm các mẫu thực vật và mẫu động vật, đất, chất thải rắn và đất tại nơi chôn cất chất thải, trầm tích, bùn thải và các hạt khí quyển. Đối với các mẫu rắn, nồng độ chất phân tích có thể thay đổi rất rộng trong các mẫu ở các vị trí khác nhau. Ví dụ, lá cây ở phía dưới chiều gió phơi nhiễm không khí bị ô nhiễm lớn hơn những lá trên cùng một cây. Do vậy, vị trí lấy mẫu cần phải được lựa chọn một cách cẩn thận. Những vùng có khả năng ô nhiễm đặc biệt từ các nguồn khác nhau nên cần phải xem xét để tránh trong quá trình thu mẫu, ví dụ, mẫu đất để phân tích cho quan trắc ô nhiễm toàn vùng được lấy ở vị trí gần đường giao thông. Nếu sự quan trắc liên quan đến nguồn điểm phát thải vào không khí cần phải xem xét hướng gió với vị trí lấy mẫu phải tăng lên trong vùng có độ ô nhiễm cao nhất.

1.4.3.3. Thu mẫu không khí

Mẫu không khí bao gồm mẫu khí thải, các hạt sol khí, bụi. Nói chung quá trình thu mẫu không khí rất phức tạp và thường phải có những thiết bị chuyên dụng để thu mẫu. Người ta thường sử dụng một dãy dung dịch hấp thụ các chất ô nhiễm trong không khí bao gồm các bình hấp thụ chứa dung dịch hoặc chất rắn hấp thụ (hình 1.4). Khi dòng không khí đi qua các bình hấp thụ, chất ô nhiễm sẽ bị giữ lại trong môi trường chất hấp thụ. Ví dụ, SO_2 trong không khí được hấp thụ trong dung dịch natri tetrachloromercurate, sau đó dung dịch chứa SO_2 được tạo màu với *p*-rosaniline trong axit HCl và formaldehyde. Độ hấp thụ của dung dịch màu được đo ở bước sóng 560 nm.



Hình 1.4. *Dây chuyền lấy mẫu khí*

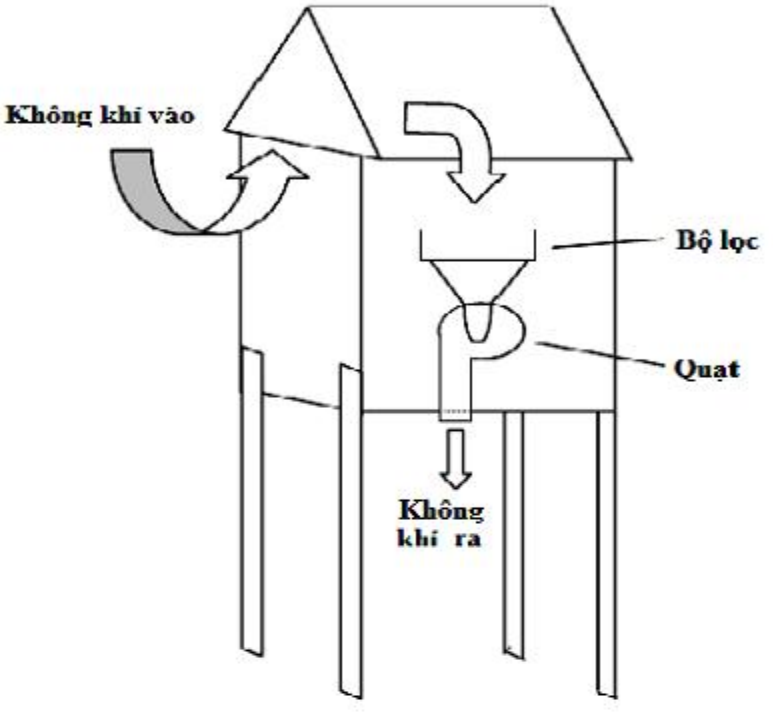
Trong trường hợp thu mẫu bụi (các hạt) cần phải có hệ thống lọc, hút để đảm bảo:

- Phin lọc giữ lại vùng kích thước của hạt phải chính xác
- Không có nhiễm bẩn trong phin lọc

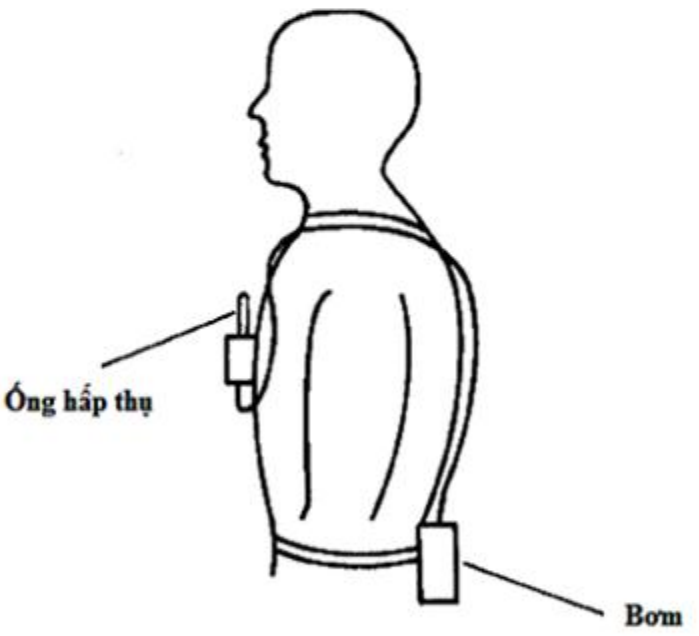
http://tieulun.hopto.org

• Phù hợp với quy trình phân tích tiếp theo. Một số quy trình phân tích đòi hỏi phải đốt cháy hoàn toàn phin lọc và hòa tan trong môi trường axit

Quá trình thu mẫu không khí có thể tiến hành ở tốc độ cao (hình 1.5), điển hình là mẫu không khí được lọc qua màng lọc có đường kính từ 20 - 25 cm với lưu lượng dòng khí qua phin lọc là 75 m^3/h. Ngoài ra, mẫu khí cũng có thể được lấy ở tốc độ chậm như tốc độ thở của người bằng thiết bị thu khí cá nhân (hình 1.6).



Hình 1.5. *Hệ thống thu mẫu không khí tốc độ cao*



Hình 1.6. *Thiết bị thu mẫu khí cá nhân*

1.4.4. Chuẩn bị mẫu để phân tích

Trước khi phân tích, các nhà phân tích cần phải chuyển đổi mẫu phân tích thành dạng phù hợp. Dựa trên phương pháp phân tích, quá trình chuẩn bị mẫu bao gồm:

• Làm khô mẫu để đảm bảo cân mẫu chính xác

http://tieulun.hopto.org

- Hòa tan mẫu
- Loại bỏ hoặc che các chất ảnh hưởng
- Chuyển chất phân tích thành đơn chất hoặc ở dạng đo

Các giai đoạn chuẩn bị mẫu phân tích tương đối đơn giản, nhưng cũng dễ gây ra sai số cho kết quả phân tích, đặc biệt đối với các mẫu sinh học và những mẫu chứa các chất hóa học hoạt động nếu rửa hoặc kéo dài thời gian làm khô hoặc lưu giữ ở nhiệt độ phòng có thể làm thay đổi thành phần của chúng. Ngoài ra, một số chất phân tích có thể không bền nhiệt, bay hơi hoặc thậm chí không bền khi phơi nhiễm ánh sáng. Nhiễm bẩn hoặc mất chất phân tích có thể xảy ra ở mỗi giai đoạn của quá trình phân tích.

1.4.5. Phân tích mẫu lặp

Sử dụng phân tích nhiều mẫu và mẫu lặp có thể biết được sai số phân tích.

Đối với phân tích nhiều mẫu:

- Biết được sự chuẩn bị mẫu từ các nguồn mẫu khác
- Xác nhận nguồn gốc của mẫu

1.4.6. Định chuẩn tín hiệu phân tích

Đối với hầu hết các phương pháp phân tích, phép đo là một đáp ứng tỷ lệ với nồng độ của chất phân tích, ví dụ:

- Trọng lượng: cân kết tủa
- Chuẩn độ: thể tích của chất chuẩn độ đòi hỏi
- Quang phổ: sự hấp thụ ánh sáng
- Sắc ký: diện tích của đỉnh

Do vậy, cần thiết phải xác lập mối quan hệ giữa phép đo đáp ứng và nồng độ của chất cần phân tích. Mối quan hệ đó được biểu diễn bởi phương trình:

$$C = f(x) \qquad (1.2)$$

C: nồng độ chất phân tích

x: sự đáp ứng của kỹ thuật phân tích

Hầu hết các phương pháp cố gắng tạo $f(x)$ có mối quan hệ tuyến tính:

$$C = ax + b \qquad (1.3)$$

http://tieulun.hopto.org

Để xác lập mối quan hệ giữa C và $f(x)$ cần phải sử dụng nhiều chất chuẩn.

Chất chuẩn phải là:

- Có thành phần giống như mẫu
- Có nồng độ nằm trong vùng nồng độ phân tích

Số lượng và dạng của chất chuẩn phụ thuộc vào phương pháp phân tích

1.5. CÁC DỤNG CỤ CƠ BẢN SỬ DỤNG TRONG HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Phòng thí nghiệm hóa phân tích nói chung và phòng thí nghiệm phân tích môi trường nói riêng được trang bị từ những dụng cụ và thiết bị từ đơn giản đến phức tạp, từ những dụng cụ rẻ tiền đến những thiết bị đắt tiền. Dưới đây là những dụng cụ cơ bản nhất luôn được trang bị cho một cơ sở phân tích môi trường.

Cân phân tích được sử dụng để xác định khối lượng của chất phân tích. Loại cân phổ biến nhất hiện nay cân điện tử (hình 1.7)

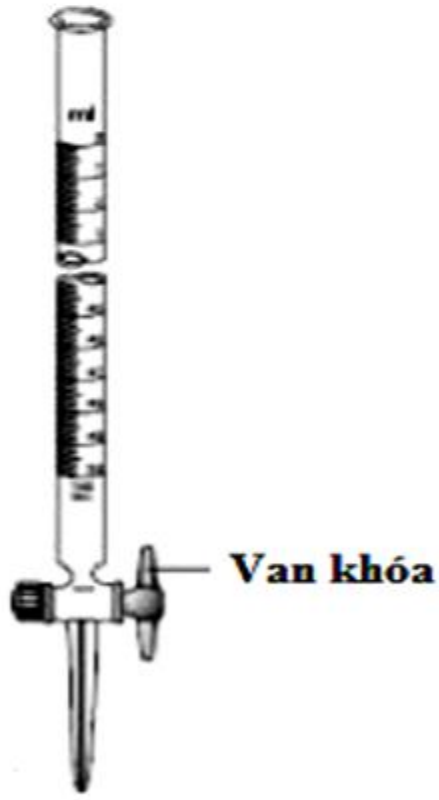
Hình 1.7. *Cân điện tử*

Bình định mức, các bình đo thể tích được thiết kế có thể chứa một thể tích chính xác của dung dịch ở một trạng thái nhiệt độ, thường là 20 ^{0}C (hình 1.8).

http://tieulun.hopto.org

***Hình 1.8.** Bình định mức*

Burette, là dụng cụ bằng thủy tinh thường được sử dụng để chuẩn độ. Burette là một ống thủy tinh nhỏ được đánh dấu các vạch thể tích và một van khóa để phân phối dung dịch (hình 1.9).



***Hình 1.9.** Burette*

Pipette được sử dụng để chuyển thể tích chính xác của dung dịch. Một số loại pipette thường được sử dụng trong phòng thí nghiệm phân tích được minh họa trong hình 1.10.

http://tieulun.hopto.org

(a) (b) (c) (d)

Hình 1.10. *Các loại pipette: (a) và (b) - pipette thông thường; (c) và (d) - micro pipette*

Thiết bị làm khô

Các tác nhân, kết tủa và chai lọ thủy tinh thường được làm khô trong tủ sấy ở 110 ^{0}C. Nhiều vật liệu cần phải được làm khô trước khi phân tích chúng để loại bỏ độ ẩm. Các thiết bị làm khô ở nhiệt độ thấp là các tủ sấy có khả năng cung cấp nhiệt độ theo yêu cầu. Khi cần nhiệt độ cao hơn (> 500 ^{0}C) có thể sử dụng lò nung (hình 1.11).

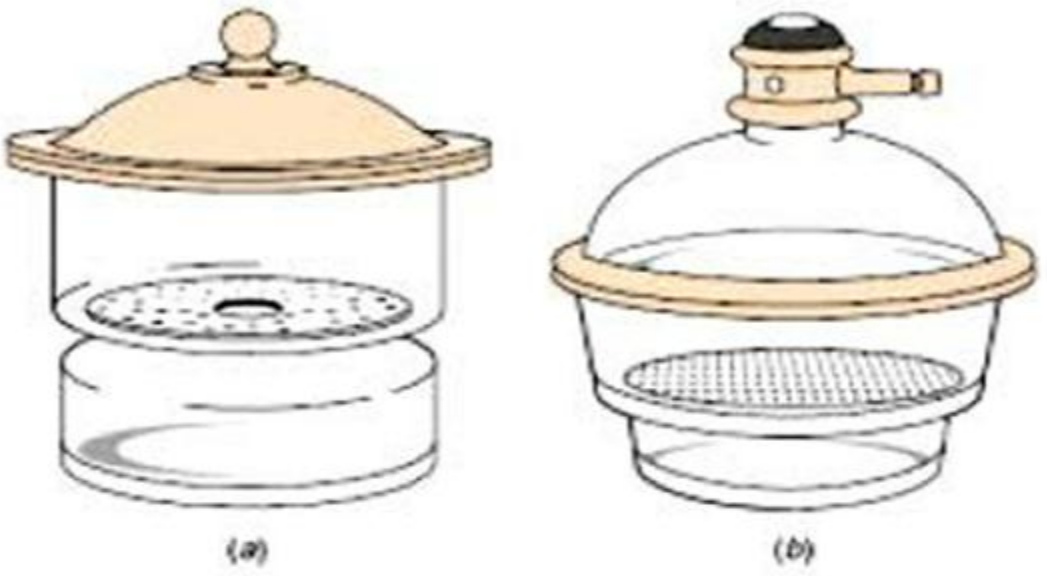
(a) (b)

Hình 1.11. *Thiết bị làm khô (a) tủ sấy, (b) lò nung*

Sau khi làm khô hoặc phân hủy mẫu, mẫu sẽ được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm (desiccator) để tránh sự hấp thụ lại độ ẩm. Bình hút ẩm là một bình thủy tinh kín ngăn cách mẫu và không khí.

http://tieulun.hopto.org

Tác nhân làm khô gọi là chất hút ẩm (desicant) thường là $CaCl_2$ hoặc sillca gel đặt ở dưới đáy của bình (hình 1.12). Các thiết bị hiện đại khác thường cũng được trang bị để đo pH, đo BOD và đo độ hấp thụ bức xạ, hình 1.13 giới thiệu hình ảnh của các thiết bị đo pH, đo BOD và UV/Vis thường được trang bị trong phòng phân tích môi trường.



Hình 1.12. *(a) bình hút ẩm thông thường, (b) bình hút ẩm chân không*

(a)

(b) (c)

Hình1.13. *Máy đo pH (a), UV/vis (b) và máy đo BOD (c)*

http://tieulun.hopto.org

1.6. NỒNG ĐỘ HÓA HỌC

Nồng độ là đơn vị của phép đo trạng thái lượng của chất tan trong một lượng đã biết của dung dịch:

$$\textit{Nồng độ} = \frac{\textit{Lượng của chất tan}}{\textit{Lượng của dung dịch}} \qquad (1.4)$$

Mặc dù các khái niệm "chất tan" và "dung dịch" thường kết hợp với mẫu lỏng, chúng có thể mở rộng cho các mẫu khí và rắn. Trong hóa phân tích, các nồng độ phần trăm (%), mol/L (M), phần mol (m), đương lượng (N), mg/L (ppm) và µg/L (ppb) thường được sử dụng.

1.6.1. Nồng độ phần trăm

Nếu gọi a là khối lượng của chất tan, g, M là phân tử lượng của chất tan, g/mol, b là khối lượng của dung môi (g). Nồng độ % sẽ là:

$$\text{Nồng độ \%} = \frac{a}{(a+b)} \times 100\% \qquad (1.5)$$

1.6.2. Nồng độ mol/L (M)

Nồng độ mol/L (M) là số mol chất tan trong 1 lít dung dịch:

$$\text{Nồng độ mol/L (M)} = \frac{a \times 1000}{(M \times v)} \qquad (1.6)$$

v là thể tích dung dịch.

Ví dụ 1.1

Nước biển chứa 2,7 g NaCl trong 100 mL. Xác định nồng độ mol/L của NaCl.

Giải

Phân tử gam của NaCl là 22,99 g/mol (Na) + 35,45 g/mol (Cl) = 58,44 g/mol.

Số mol NaCl trong 2,7 g muối là: (2,7 g)/(58,44 g/mol) = 0,046 mol.

Nồng độ mol/L của NaCl trong nước biển là:

Mol/L của NaCl = mol NaCl / lít nước biển = (0,046 mol)/1000 mL = 0,46M.

Từ nồng độ % và mol/L của chất có mối liên hệ theo công thức:

Nồng độ % = (nồng độ mol/L × M/10×d) % (1.7)

Trong đó d là tỷ khối của dung dịch, kg/L.

http://tieulun.hopto.org

1.6.3. Nồng độ molan

Nồng độ molan (m) là số mol chất tan trong 1000 g dung môi.

$$\text{Nồng độ molan (m)} = \frac{a \times 1000}{M \times b} \qquad (1.8)$$

Nồng độ % và nồng độ molan có mối liên hệ:

$$\text{Nồng độ \%} = \frac{m \times M \times 100}{m \times M + 1000} \qquad (1.9)$$

Ví dụ 1.2

Tìm nồng độ mol/L và nồng độ molan, m, của dung dịch HCl 37,0 % theo khối lượng. Cho biết tỷ khối của HCl 37,0% là 1,19 g/mL.

Giải

Nồng độ mol/L (M), cần phải tìm số mol của HCl trong 1 lít dung dịch.

Khối lượng của 1 lít dung dịch là $(1{,}19.10^3$ g/L)×(1000 ml) = $1{,}19.10^3$g.

Khối lượng của HCl trong một lít là:

Khối lượng của HCl trong một lít = $(1{,}19.10^3$ g dung dịch/L)×(0,370 g HCl/g dung dịch) = $4{,}40.10^2$ g HCl/L.

Trọng lượng phân tử của HCl = 36,46 g/mol, nồng độ mol/L của HCl là:

Mol/L (M) = số mol HCl/ L dung dịch = (4,40×102g HCl/L)/(36,46 g HCl/mol) = 12,1 mol/L = 12,1 M.

Nồng độ molan, cần tìm số mol của HCl trong 1 kg dung môi (trong trường hợp này, dung môi là nước), dung dịch là 37% HCl, do vậy ta biết 100,0 g dung dịch chứa 37,0 g HCl và 100,0 – 37,0 = 63,0 g H_2O (= 0,063 kg).

Số mol của HCl là 37,0 g/36,46 g/mol = 1,01 mol. Nồng độ molan của HCl là:

Nồng độ molan = số mol HCl/ kg dung môi = 1,01 mol HCl / 9,962 kg H_2O = 16,1 m.

1.6.4. Nồng độ phần mol (X)

Nồng độ phần mol là tỷ số của số mol chất tan và tổng số mol chất tan với số mol dung môi. Gọi X_i và X_{dm} là nồng độ phần mol tương ứng của chất tan và dung môi, n_i là số mol của chất tan, n_{dm} là số mol của dung môi:

http://tieulun.hopto.org

$$X_i = \frac{n_i}{(n_i + n_{dm})} \quad (1.10)$$

$$X_{dm} = \frac{n_{dm}}{(n_i + n_{dm})} \quad (1.11)$$

Tổng số nồng độ phần mol của chất tan và dung môi bằng 1:

$$X_i + X_{dm} = 1 \quad (1.12)$$

1.6.5. Nồng độ đương lượng gam (N)

Nồng độ đương lượng là số đương lượng gam chất tan trong một lít dung dịch:

$$N = \frac{1000 \times a}{E \times v} \quad (1.13)$$

E là đương lượng gam của chất tan, g/eq

Mối liên hệ giữa nồng độ đương lượng và nồng độ % được biểu diễn qua biểu thức:

$$\text{Nồng độ \%} = \frac{N \times E}{10 \times d} \quad (1.14)$$

1.6.6. Nồng độ ppm và ppb

Là số gam chất tan trên một triệu gam hoặc một tỷ gam của tổng dung dịch hoặc hỗn hợp. Do tỷ trọng của dung dịch nước pha loãng gần bằng 1,00 g/mL cho nên thường lấy 1 g nước bằng 1 mL nước, do vậy 1ppm tương ứng bằng 1 µg/mL (1mg/L) và 1ppb tương ứng bằng 1ng/mL (= 1 µg/L).

1.6.7. Các đơn vị sử dụng cho nồng độ chất khí

Nồng độ chất ô nhiễm trong không khí thường được biểu diễn theo các đơn vị:

* pm (v/v)

* pb (v/v)

* g/m^3

* g/Nm^3 ($Nm^3 = m^3$ khô tiêu chuẩn (STP), nhiệt độ = 0^0C, áp suất = 1013mb.

" mét khối tiêu chuẩn" có ý nghĩa quan trọng nếu nhiệt độ phát thải lớn hơn nhiệt độ môi trường khi một mol của khí thải không chiếm 24 L. Ở nhiệt độ và áp suất không tiêu chuẩn, có thể hiệu chỉnh:

http://tieulun.hopto.org

Ở STP (0 ^{0}C và 101,325 kPa), 1 mol khí lý tưởng chiếm 24 L.

Ở điều kiện không tiêu chuẩn (NSTP):

$$1 \text{ mol} = 22{,}4 \times \frac{T}{273K} \times \frac{101{,}325kPa}{P} \tag{1.15}$$

T- nhiệt độ Kelvin, P - áp suất theo kPa.

Chuyển đổi µg/m^3 thành ppm dựa trên điều kiện chuẩn (0 ^{0}C và 101,325 kPa), một mol khí lý tưởng chiếm 22,4 L. Như vậy, có thể viết phương trình biến đổi khối lượng của chất ô nhiễm M_p theo gam thành thể tích tương đương V_p theo lít ở nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn (STP):

$$V_p = \frac{M_p}{MW} \times 22{,}41L/GM \tag{1.16}$$

Trong đó: MW là khối lượng phân tử của chất ô nhiễm.

Để đọc kết quả ở nhiệt độ và áp suất khác với điều kiện chuẩn, thể tích tiêu chuẩn 22,4L/MW phải được hiệu chỉnh. Sử dụng định luật khí lý tưởng để hiệu chỉnh:

$$22{,}414L/MW \times \frac{T_2}{273K} \times \frac{101{,}325kPa}{P_2} \tag{1.17}$$

Trong đó T_2 và P_2 là nhiệt độ tuyệt đối và áp suất tuyệt đối, tại đó phép đo đã được đọc. Từ đó, ppm tỷ lệ với thể tích:

$$ppm = \frac{V_p}{V_a} \tag{1.18}$$

Trong đó, V_a là thể tích không khí (m^3) ở nhiệt độ và áp suất lấy mẫu. Kết hợp các phương trình 1.16, 1.17 và 1.18, thu được:

$$ppm = \frac{\frac{M_p}{MW} \times 22{,}414 \times \frac{T_2}{273K} \times \frac{101{,}325kPa}{P_2}}{V_a \times 1000L/m^3} \tag{1.19}$$

Ví dụ 1.3

Một m^3 không khí chứa 80 µg SO_2, nhiệt độ và áp suất khi đo là 25^{0}C và 103,193 kPa. Xác định nồng độ SO_2 theo ppm.

Giải

Xác định MW của SO_2 = 32,06 + 2(15,9994) = 64,06

Chuyển nhiệt độ thành nhiệt độ tuyệt đối:

http://tieulun.hopto.org

$25^0C + 273\ K = 298\ K$

$$ppm = \frac{\frac{80\mu g}{64,06} \times 22,414 \times \frac{298}{273} \times \frac{101,325}{103,193}}{1,0m^3 \times 1000L/m^3} = 0,030$$

Ví dụ 1.4

Giới hạn phát thải của oxit nitơ (đo theo NO_2) theo tiêu chuẩn EC từ các nhà máy nhiệt điện là 650 $mg.m^3$. Xác định nồng độ của khí thải này theo ppm thể tích/thể tích.

Giải

Trọng lượng phân tử của $NO_2 = 46$

Do vậy, số mol của NO_2 trong 1 m^3 không khí là:

$$\text{Số mol } NO_2 = \frac{650.10^{-3}}{46} = 14,1.10^{-3}$$

Thể tích bị chiếm bởi 1 mol ở 20^0C và 1 atm = 24,0 L = 0,0240 m^3.

Do vậy, thể tích của oxit nitơ trong $1m^3$ không khí là

$$14,41.10^{-3} \times 0,0240 = 338.10^{-6}\ m^3$$

Hoặc nồng độ của oxit nitơ là 338 ppm thể tích/thể tích.

1.7. ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH

Điều chế dung dịch có nồng độ đã biết là hoạt động thường xuyên trong các phòng thí nghiệm phân tích bất kỳ. Có hai phương pháp điều chế các dung dịch là điều chế dung dịch dự trữ và điều chế dung dịch bằng cách pha loãng từ dung dịch dự trữ.

1.7.1. Điều chế dung dịch dự trữ

Dung dịch dự trữ (stock solution) được điều chế bằng cách cân một phần thích hợp của chất rắn tinh khiết hoặc lấy một thể tích thích hợp của dung dịch tinh khiết và pha loãng đến thể tích đã biết.

1.7.2. Điều chế dung dịch bằng cách pha loãng

Dung dịch với nồng độ nhỏ thường được điều chế bằng cách pha loãng dung dịch dự trữ có nồng độ lớn hơn. Lấy một thể tích của dung dịch dự trữ cho vào bình thể tích mới và pha loãng tới thể tích thích hợp.

http://tieulun.hopto.org

Nếu số mol của tác nhân trong V lít chứa M mol/L là tích số M × V = mol/L × L = mol. Do vậy, ta cân bằng số mol trong dung dịch đặc (conc) và dung dịch pha loãng (dil):

$$M_{conc} \times V_{conc} = M_{dil} \times V_{dil} \quad (1.20)$$

Ví dụ 1.5

Cần bao nhiêu gam $CuSO_4.5H_2O$ để điều chế 500 ml dung dịch Cu^{2+} có nồng độ 8,00 mM?

Giải

8,00 mM dung dịch chứa $8,00.10^{-3}$ mol/L, cần

$$8,00.(10^{-3} \text{ mol/L}) \times (0,500 \text{ L}) = 4,00.(10^{-3} \text{ mol}) \ CuSO_4.5H_2O$$

Khối lượng của $CuSO_4.5H_2O$ là:

$$(4,00.10^{-3}\text{mol}) \times (249,69 \text{ g/mol}) = 0,999 \text{ g}.$$

Ví dụ 1.6

Nồng độ mol/L của dung dịch HCl đặc thường là 12,1 M. Hỏi có bao nhiêu mL của dung dịch này sẽ được pha loãng thành 1,0 L có nồng độ HCl là 0,100 M?

Giải

Theo công thức pha loãng (1.20), ta có:

$$M_{conc} \times V_{conc} = M_{dil} \times V_{dil}$$

$(12,1M) \times (x \text{ mL}) = (0,100 \text{ M}).\ (1000 \text{ mL}) \rightarrow x = 8,26 \text{ mL}.$

Ví dụ 1.7

Tỷ khối của dung dịch $NH_4(OH)$ chứa 28,0 % NH_3 là 0,899 g/mL. Cần phải lấy bao nhiêu mL của dung dịch này để pha loãng thành 500 mL có nồng độ NH_3 0,250 M?

Giải

Từ công thức tính nồng độ pha loãng (1.20), cần phải biết nồng độ mol/L của NH_3. Dung dịch chứa 0,899 g/L và có 0,280 g NH_3 trong mỗi gam dung dịch (28,0 %), có thể viết:

Nồng độ mol/L của NH_3 = [(899 g/L) × (0,280 g/g)]/ (17,03 g /mol) = 14,8 M

Từ công thức (1.20) ta có:

$$14,8 \text{ M} \times V_{conc} = 0,250 \text{ M} \times 500_{dil} \rightarrow V_{conc} = 8,45 \text{ mL}$$

http://tieulun.hopto.org

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

1.1. Trình bày các quá trình phân tích các chất ô nhiễm trong mẫu nước.

1.2. Tại sao khi lấy mẫu lại quan tâm đến vị trí lấy mẫu. Nêu ví dụ liên quan đến việc thu mẫu môi trường.

1.3. Khi lưu giữ mẫu phân tích cần phải lưu ý đến những điểm gì?

1.4. Dung dịch dự trữ là gì? Tại sao phải pha chế dung dịch dự trữ?

1.5. Hãy cho biết chất chuẩn là gì? Chất chuẩn trong phân tích hóa học phải đảm bảo những điều kiện gì?

1.6. Điều chế 500 mL dung dịch bằng cách hòa tan 25,0 mL methanol (CH_3OH), có tỷ khối bằng 0,7914 g/mL trong chloroform.

a) Tính nồng độ mol/L của methanol trong dung dịch.

b) Dung dịch có tỷ khối là 1,454 g/mL, tính nồng độ molan của methanol.

1.7. Dung dịch HBr 48,0 % trong nước có tỷ khối là 1,50 g/mL

a) Tìm nồng độ mol/L của HBr.

b) Khối lượng của dung dịch chứa 36,0 g HBr bằng bao nhiêu?

c) Thể tích của dung dịch chứa 233 mmol HBr là bao nhiêu?

d) Cần bao nhiêu mL dung dịch để điều chế 0,250 L HBr có nồng độ 0,160M.

1.8. Một dung dịch chứa 12,6 ppm $Ca(NO_3)_2$ hòa tan. Xác định nồng độ của NO_3^- theo ppm.

1.9. Dung dịch amoniac trong nước được gọi là "amoni hydroxyt" do cân bằng:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Tỷ khối của dung dịch amoni hydroxyt chứa 28,0% theo trọng lượng NH_3 là 0,899 g/mL. Tính thể tích của dung dịch cần lấy để pha loãng thành 500,0 mL NH_3 0,250M.

1.10. Nồng độ molar (mol/L) của dung dịch HCl bán trên thị trường xấp xỉ bằng 12,1 M. Cần lấy bao nhiêu mL dung dịch này để điều chế 1,0 L có nồng độ 0,1 M HCl?

1.11. Tính nồng độ ion Cd^{2+} trong dung dịch $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ 0,5M.

http://tieulun.hopto.org

1.12. Phải lấy bao nhiêu gam NaOH để điều chế dung dịch 200 mL dung dịch NaOH 0,5M; 100 mL dung dịch NaOH 2N?

1.13. Tính thể tích cần lấy của dung dịch HCl 36% (d = 1,18 g/mL) và thể tích của nước cất để điều chế 500 g dung dịch 0,5 M?

1.14. Tính thể tích cần lấy của dung dịch NaOH 5% (d = 1,05 g/mL) pha vào 100 mL dung dịch NaOH 20% (d = 1,12 g/mL) để nhận được dung dịch có nồng độ là 15%.

1.15. Thêm 200 mL dung dịch Na_2SO_4 0,5M vào 100 mL dung dịch của muối này có nồng độ 0,3 N. Tính nồng độ mol/L của dung dịch nhận được.

http://tieulun.hopto.org

Chương 2
CÂN BẰNG HÓA HỌC

Mục tiêu chương 2

- *Nắm được ý nghĩa của cân bằng hóa học*
- *Hiểu biết các quá trình tự diễn biến thông qua các tham số của nhiệt động học*
- *Nắm được các phương pháp tính các hằng số cân bằng hóa học*
- *Nắm được ý nghĩa của định luật phân bố giữa hai pha không trộn lẫn*

2.1. GIỚI THIỆU

Cân bằng hóa học là một lĩnh vực quan trọng của hóa học phân tích. Nó cho phép chúng ta (i) dự đoán được chiều hướng của phản ứng xảy ra hoàn toàn, (ii) tính được nồng độ của các chất tan khác nhau trong dung dịch và giải thích một loạt các hiệu ứng cộng hưởng của các hợp chất tồn tại đến thành phần của chúng, (iii) phát triển quá trình phân tích mới, (iv) tính sai số trong các phương pháp phân tích như kết tủa, chuẩn độ thể tích và phân tích dụng cụ.

Các phản ứng hóa học hoặc quá trình hóa học quan tâm trong phân tích môi trường có thể chia thành năm lĩnh vực dựa trên cơ sở sự tham gia của các tác nhân, sản phẩm và những hiện tượng chiếm ưu thế trong khi xảy ra:

- Phản ứng phân ly axit-baz (bao gồm phản ứng thủy phân)
- Kết tủa - trọng lượng và chuẩn độ
- Tạo phức
- Phản ứng oxy hóa-khử
- Sự phân bố của chất tan giữa các dung môi không trộn lẫn

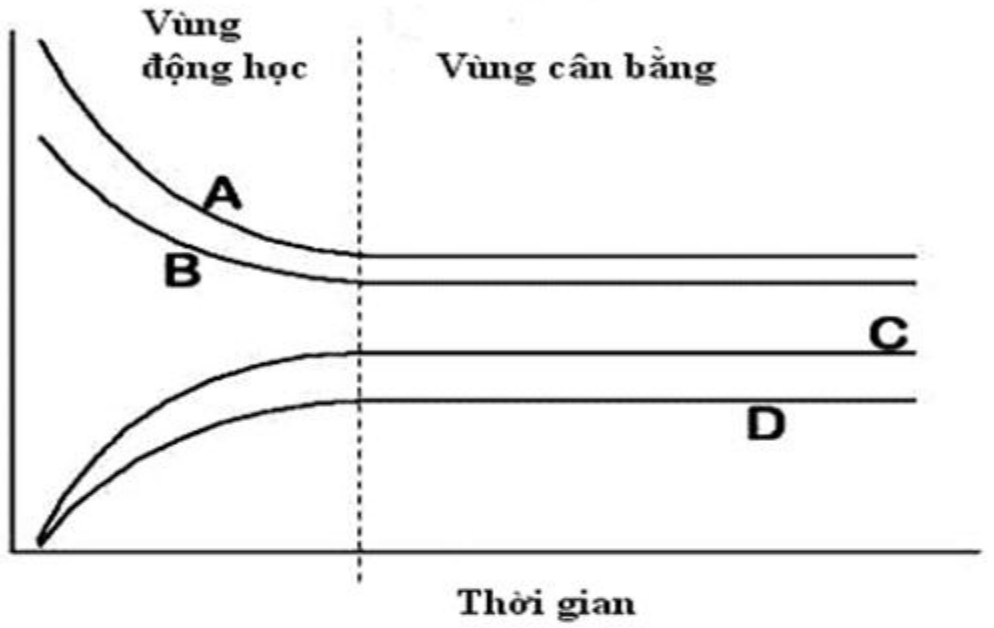
2.2. CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Cân bằng của một phản ứng hóa học nói chung được biểu diễn như sau:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (2.1)$$

http://tieulun.hopto.org

Nếu chất A và B trộn lẫn với nhau, nồng độ ban đầu của A và B sẽ bị giảm do phản ứng. Ngược lại, nồng độ sản phẩm phản ứng C và D tăng lên. Tại thời điểm cân bằng nồng độ của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng không thay đổi. Sự thay đổi nồng độ của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng được mô tả trong hình 2.1.



Hình 2.1. *Biểu diễn các vùng của phản ứng hóa học*

Khi cân bằng, tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch cân bằng nhau, tất cả chất phản ứng và sản phẩm phản ứng đã cho biến đổi trong phản ứng với vận tốc không đổi. Nếu có sự thay đổi trong hệ, tốc độ phản ứng sẽ thay đổi và cân bằng mới được thiết lập.

2.2.1. Biểu diễn định lượng của một hệ cân bằng

Ta có hệ cân bằng:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Hằng số cân bằng K_{eq} của hệ được biểu diễn bằng biểu thức:

$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \qquad (2.2)$$

a – hoạt độ được định nghĩa là nồng độ hiệu dụng của một chất trong dung dịch.

Trong dung dịch loãng, nồng độ mol và hoạt độ tương đương nhau. Do vậy, K_{eq} có thể được định nghĩa:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (2.3)$$

K_{eq} luôn là một hằng số và được gọi là hằng số cân bằng.

http://tieulun.hopto.org

Giới hạn của hằng số cân bằng, K_{eq}:

- Phụ thuộc vào nhiệt độ.
- Chỉ đúng đối với dung dịch loãng.
- Thay đổi dựa vào nồng độ chất điện ly

Khi xác định hằng số cân bằng cần phải chú ý:

1. Nồng độ của tất cả chất tan là mol/L.
2. Nồng độ của chất khí nên biểu diễn theo áp suất.
3. Nồng độ của chất rắn tinh khiết, chất lỏng tinh khiết và dung môi tinh khiết thì bỏ qua vì chúng đồng nhất.

2.2.2. Cân bằng và nhiệt động học

Cân bằng được kiểm soát bởi nhiệt động học của phản ứng hóa học. Nhiệt hấp thụ hoặc giải phóng (enthalpy) và mức độ hỗn loạn của chất phản ứng và sản phẩm (entropy) đóng góp độc lập cho sự thuận lợi hay bất lợi của phản ứng.

2.2.2.1. Enthalpy

Enthalpy là một hàm trạng thái, từ enthalpy xuất phát từ tiếng Hy Lạp "sức nóng bên trong". Nếu một hệ hóa học trải qua một loạt thay đổi nhưng thể tích cố định, lượng nhiệt thay đổi bằng sự biến thiên nội năng của hệ ($q = \Delta E$). Sự biến thiên enthalpy, ΔH, của hệ bằng sự biến thiên lượng nhiệt ở áp suất không đổi:

$$\Delta H = q \text{ ở áp suất không đổi} \quad (2.4)$$

Enthalpy được xác định bởi biểu thức:

$$H = E + PV \quad (2.5)$$

Trong đó:

H = enthalpy

E = năng lượng của hệ

PV = tích của áp suất (atm) và thể tích (L)

Thông thường, chúng ta chỉ quan tâm đến sự biến thiên enthalpy của hệ, ΔH:

$$\Delta H = H_{cuối} - H_{ban\ đầu} \quad (2.6)$$

hoặc: $\Delta H = H(\text{các sản phẩm}) - H(\text{các chất phản ứng})$ (2.7)

Ở áp suất không đổi sự biến thiên enthalpy được xác định:

http://tieulun.hopto.org

$$\Delta H = \Delta E + P.\Delta V \quad (2.8)$$

ΔV là sự thay đổi thể tích (L)

P là áp suất- hằng số

$P.\Delta V$ là công được thực hiện bởi hệ, như vậy sự biến thiên enthalpy chỉ đơn giản phản ánh lượng biến đổi năng lượng (giải phóng hoặc hấp thụ năng lượng) và lượng công được thực hiện bởi phản ứng. Ví dụ nếu ΔE = -100 kJ trong một số phản ứng cháy nhưng cần 10 kJ để thực hiện không gian chứa sản phẩm, sự biến đổi enthalpy là:

$$\Delta H = -100 \text{ kJ} + 10 \text{ kJ} = -90 \text{ kJ}$$

Đây là phản ứng tỏa nhiệt giải phóng 90 kJ ra môi trường.

Cũng có thể xác định ΔH đối với một phản ứng hóa học dựa trên năng lượng phân ly liên kết. Sự phá vỡ liên kết đòi hỏi năng lượng, trong khi đó sự tạo thành liên kết lại giải phóng năng lượng. Như vậy cần phải xác định quá trình xảy ra là tạo liên kết hay phá vỡ liên kết để tính lượng năng lượng sử dụng. Hiệu của lượng nhiệt sử dụng để phá vỡ liên kết và lượng năng lượng sử dụng để tạo thành liên kết là sự thay đổi ΔH đối với phản ứng.

2.2.2.2. Entropy

Entropy là thước đo sự hỗn loạn của hệ, ví dụ một phòng ở sẽ tăng entropy (bừa bãi hơn) nếu như không thực hiện một công (dọn dẹp). Công phải được thực hiện để duy trì entropy của hệ thấp. Entropy xuất phát từ định luật thứ hai của nhiệt động học: tất cả các hệ có khuynh hướng đạt đến trạng thái cân bằng. Ý nghĩa của entropy là khi sự thay đổi tự xảy ra trong hệ thì entropy có giá trị dương. Hay nói một cách khác, tất cả các quá trình tự diễn biến ra trong hệ cô lập xảy ra với sự tăng entropy. Entropy (S), giống như nhiệt độ, áp suất và enthalpy là hàm trạng thái của hệ. Sự biến thiên entropy (Δ) của hệ được xác định bởi công thức:

$$\Delta S = S_{cuối} - S_{đầu} \quad \Delta S = S \text{ (sản phẩm)} - S \text{ (phản ứng)} \quad (2.9)$$

Mối quan hệ giữa trạng thái của chất và entropy đưa ra trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. *Mối quan hệ giữa trạng thái của một chất và entropy*

Trạng thái của chất	**Entropy tương đối (S)**
Khí	Cao nhất
Dung dịch	Cao
Lỏng	Trung bình
Rắn	Thấp nhất

http://tieulun.hopto.org

2.2.2.3. Năng lượng tự do Gibbs

Năng lượng tự do của hệ ký hiệu bằng G được định nghĩa là năng lượng của hệ tự do sinh công ở áp suất và nhiệt độ không đổi và được xác định bằng biểu thức:

$$G = H - TS \tag{2.10}$$

Trong đó:

G là năng lượng (đôi khi gọi là năng lượng tự do)

H là enthalpy

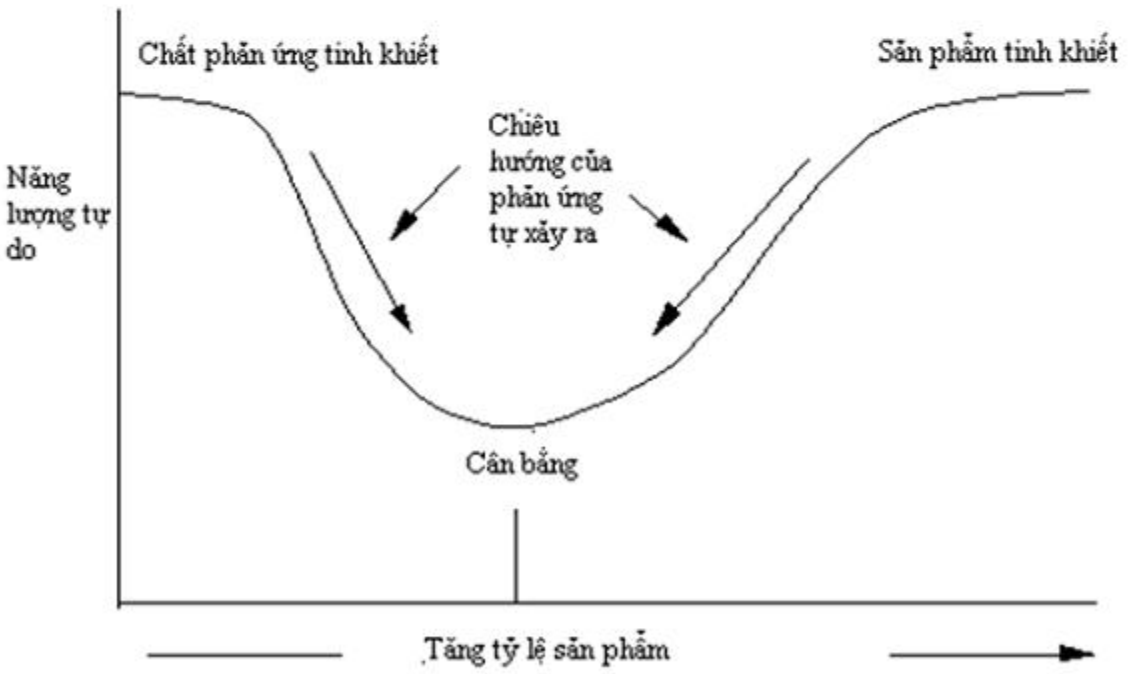
T là nhiệt độ

S là entropy của hệ

Tính sự biến thiên năng lượng tự do tương tự như tính enthalpy và entropy:

$$\Delta G = G(sp) - G(pư) \tag{2.11}$$

Trong đó, ΔG là sự thay đổi năng lượng tự do. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, chiều thay đổi tự diễn biến theo hướng năng lượng tự do Gibb thấp hơn. Đồ thị trong hình 2.2 cho biết trong thời gian phản ứng, lượng năng lượng tự do giảm xuống cho đến khi phản ứng đạt cân bằng. Nếu như phản ứng xảy ra hoàn toàn, năng lượng tự do nhỏ nhất xảy ra gần với phân của sản phẩm tinh khiết trên đồ thị. Hay nói một cách khác, đường cong di chuyển phụ thuộc vào điều kiện của phản ứng. Bảng 2.2 đưa ra mối quan hệ của enthalpy, entropy và năng lượng tự do Gibb đối với quá trình của phản ứng hóa học. Như đã biết, quá trình tự diễn biến là quá trình bất thuận nghịch, quá trình không tự diễn biến là quá trình thuận nghịch.



Hình 2.2. *Quá trình xảy ra của phản ứng tự diễn biến*

http://tieulun.hopto.org

Bảng 2.2. *Mối quan hệ giữa enthalpy, entropy và năng lượng tự do đối với phản ứng hóa học*

Biến thiên enthalpy	**Biến thiên entropy**	**Phản ứng tự xảy ra?**
Tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$)	Tăng ($\Delta S > 0$)	Tự xảy ra, $\Delta G < 0$
Tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$)	Giảm ($\Delta S < 0$)	Chỉ khi nhiệt độ thấp, nếu $\lvert T\Delta S\rvert < \lvert \Delta H\rvert$
Thu nhiệt ($\Delta H > 0$)	Tăng ($\Delta S > 0$)	Chỉ khi nhiệt độ cao, nếu $T\Delta S > \Delta H$
Thu nhiệt ($\Delta H > 0$)	Giảm ($\Delta S < 0$)	Không xảy ra, $\Delta G > 0$

Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và năng lượng tự do Gibb, enthalpy và entropy được biểu diễn theo biểu thức:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{2.12}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.13}$$

Trong đó R là hằng số khí, R = 8,314 J/mol.K và T là nhiệt độ tuyệt đối (kelvin).

Từ biểu thức (2.12) có thể thấy giá trị ΔG^0 càng âm thì hằng số cân bằng K càng lớn.

2.2.2.4. Nguyên lý Le Chatellier

Khi tác động lên một hệ ở trạng thái cân bằng, hệ sẽ biến đổi để chống lại sự tác động đó. Ta có hệ cân bằng:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Ví dụ, nếu thêm A và B hoặc tách C và D ra khỏi hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phải (theo chiều thuận).

Xét phản ứng:

$$BrO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \tag{2.14}$$

Ở 25^0C hằng số cân bằng của phản ứng là:

$$K = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1.10^{11}$$

http://tieulun.hopto.org

Nồng độ của các chất lúc cân bằng $[H^+] = 5,0$ M, $[Cr_2O_7^{2-}] = 0,1$M, $[Cr^{3+}] = 0,003$ M, $[Br^-] = 1,0$ M và $[BrO_3^-] = 0,043$ M. Giả sử thêm dichromat vào dung dịch để làm tăng nồng độ $Cr_2O_7^{2-}$ từ 0,1 đến 0,2 M thì phản ứng sẽ chuyển dịch theo hướng nào?

Theo nguyên lý Le Chatelier, phản ứng sẽ xảy ra về phía trái – phía tạo ra các chất tham gia phản ứng.

$$Q = \frac{(1,0)(0,2)(5,0)^8}{(0,043)(0,003)^2} = 2.10^{11} > K$$

Do Q > K, phản ứng phải xảy ra về phía trái để làm giảm tác động lên hệ cân bằng và thiết lập cân bằng mới để đạt được Q = K.

2.2.3. Các hệ cân bằng thường gặp trong hóa phân tích môi trường

Có một số phản ứng quan trọng trong hóa học phân tích môi trường như phản ứng thủy phân của muối, và các phản ứng của các chất lưỡng tính. Cân bằng phản ứng của chúng cũng được biểu diễn theo một quy tắc chung.

2.2.3.1. Hằng số phân ly của nước, K_w

Nước phân ly theo phản ứng:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad (2.15)$$

Trong dung dịch loãng, $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$ phải nhỏ hơn $[H_2O]$. Nồng độ của nước là một hằng số xấp xỉ bằng 55,5 M. Hằng số cân bằng của nước có thể được viết:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1,00.10^{-14}$$

Trong nước tinh khiết:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00.10^{-7}\ M$$

$$pH = pOH = 7$$

Vì K_w là hằng số, nên khi thêm axit vào nước sẽ là tăng $[H_3O^+]$ và làm giảm $[OH^-]$. Ngược lại, khi thêm baz sẽ làm giảm $[H_3O^+]$ và tăng $[OH^-]$.

Ví dụ 2.1

Thêm 0,1 mol dung dịch NaOH vào một lít nước tinh khiết. Hãy xác định pH của dung dịch.

http://tieulun.hopto.org

Giải

Trước khi đạt cân bằng:

$[OH^-]$ từ NaOH = 0,1 M

$[OH^-]$ trong nước = 10^{-7}M

Có thể bỏ qua nồng độ OH^- trong nước.

Do K_w là hằng số. Ta có:

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

$$[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$$

$$= 10^{-14}/(0{,}1M)$$

$$= 10^{-13}\ M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (10^{-13}) = 13$$

Trong quá trình tính pH, không thể bỏ qua nồng độ H_3O^+ và OH^- của nước.

Ví dụ 2.2

Xác định pH của dung dịch HCl 10^{-8}M. Nồng độ H^+ chủ yếu từ axit HCl phân ly do vậy pH của dung dịch được tính bằng 8. Điều này có vẻ sai vì khi thêm axit vào nước dung dịch lại có tính kiềm?

Giải

Như vậy cần phải tính đến sự đóng góp của nước. Ta có:

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]\ \text{nước} + [H_3O^+]HCl$$

$$[OH^-] = [H_3O^+]\ \text{nước}$$

Đặt $x = [H_3O^+]_{water}$, do vậy:

$$[H_3O^+] = x + 1{,}0 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1{,}0 \times 10^{-8})\,(x)$$

Sắp xếp lại ta có:

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

Đây là phương trình bậc 2 với nghiệm x được xác định chỉ khi căn bậc hai có giá trị dương:

http://tieulun.hopto.org

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}]^{1/2} / 2$$

$$= 1{,}9.10^{-7}\ \text{M}$$

pH = 6,72

2.2.3.2. Cân bằng axit-baz

Theo quan điểm của Bronsted-lowry, axit là chất cho proton và baz là chất nhận proton. Định nghĩa này có thể biểu diễn bằng phương trình phản ứng:

$$\text{Axit} \rightleftharpoons \text{Baz} + H^+ \qquad (2.16)$$

Phương trình phản ứng trên là phương trình của một cặp axit và baz liên hợp. Axit và baz cùng tồn tại trong dung dịch nước. Một số chất hoạt động như là một axit và như một baz (H_2O, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_4^-,..).

Các hydrat của ion kim loại cũng hành động như một axit:

$$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$

Xét phản ứng phân ly của một axit yếu HA:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Trong đó A^- là baz liên hợp, hằng số cân bằng K_a được viết:

$$[H_2O]K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (2.17)$$

Hằng số $K_a = K_{eq}[H_2O]$ được gọi là hằng số ion hóa của axit HA.

Đối với quá trình proton hóa của baz ta cũng có thể biểu diễn một cách tương tự:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad (2.18)$$

Đối với một cặp axit – baz liên hợp thì:

$$K_a \times K_b = [H^+][OH^-] = K_w \qquad (2.19)$$

http://tieulun.hopto.org

Cường độ của axit hoặc baz có thể được biểu diễn bằng giá trị số học của hằng số phân ly. Các axit vô cơ (HCl, HNO_3, H_2SO_4) có hằng số phân ly gần vô cùng ở nồng độ rất thấp. Axit acetic có hằng số phân ly $K_a = 1{,}8.10^{-5}$ và là một axit có cường độ trung bình, trong khi đó axit HCN là một axit rất yếu ($K_a = 14{,}0.10^{-10}$). Cường độ của axit yếu (hoặc baz yếu) có thể biểu diễn qua độ điện ly, α:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{[A^-]}{C} \qquad (2.20)$$

C là nồng độ phân tích của axit yếu HA.

Nếu cho phần các phân tử của axit yếu hoặc baz yếu phân ly thành ion trong dung dịch, ta có:

$$K_a = \frac{\alpha C \times \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (2.21)$$

Trong hầu hết các trường hợp $\alpha << 1$, $(1- \alpha) \approx 1$ và phương trình (2.21) trở thành đơn giản hơn:

$$C\alpha^2 = K_a \text{ hoặc } \alpha = \sqrt{K_a / C} \qquad (2.22)$$

Trong dung dịch, axit có độ điện ly lớn hơn 10% ($\alpha > 0{,}10$) hoặc trong đó $K_a/C > 0{,}01$. Sai số khi sử dụng phương trình (2.22) lớn hơn 10%. Các phương trình (2.21) và (2.22) được biết là định luật pha loãng Ostwald.

Ví dụ 2.3

Tính hằng số phân ly của axit HA nếu như độ ion hóa trong dung dịch 0,0200 M là 2,5%.

Giải

$\alpha = 0{,}0250$, $[HA] = C - \alpha C = 0{,}0200 - 0{,}0250 \times 0{,}0200 = 1{,}95.10^{-2}$ M.

Nồng độ $[A^-] = [H^+] = 0{,}0200 \times 0{,}0250 = 5.10^{-4}$M. Thay giá trị thu được vào phương trình (2.21) thu được $K_a = 1{,}28.10^{-5}$.

Ví dụ 2.4

Tính $[H^+]$ của dung dịch axit 0,0450 M với hằng số ion hóa, $K_a = 1{,}75.10^{-5}$.

Giải

Thay vào phương trình (2.21) nhận được $1{,}75.10^{-5} = 0{,}045.\alpha^2/(1-\alpha)$. Giải phương trình bậc hai cho $\alpha = 0{,}1999$ hoặc 1,99 %.

http://tieulun.hopto.org

Do $[H^+] = (0,045) \times (0,0199) = 8,95.10^{-4}$ M. Áp dụng phương trình (2.22), thu được:

$$\alpha = \sqrt{1,75.10^{-5} / 0,045} = 0,0197 \text{ hoặc } 1,97\ \%.$$

2.2.3.3. Cân bằng của độ tan

Chất rắn ion ít hòa tan trong dung môi cho đến khi nồng độ xác định của chất tan cùng tồn tại và chất rắn khi cân bằng ở một nhiệt độ và áp suất đã cho. Nernst (1988) phát biểu nguyên tắc của tích số tan như sau: trong dung dịch bão hòa của chất điện ly khó tan, tích số nồng độ của các ion thành phần đối với nhiệt độ đã cho bất kỳ là một hằng số.

Ví dụ muối điện ly ít tan M_mX_x trong dung dịch sẽ phân ly theo phương trình:

$$M_mX_x(r) \rightleftharpoons mM^{a+} + xX^{b-} \qquad (2.23)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, hằng số cân bằng của phản ứng phân ly được viết:

$$K_{eq} = \frac{[M^{a+}]^m [X^{b-}]^X}{[M_m X_X]} \qquad (2.24)$$

Do $[M_mX_x]$ không thay đổi nên $K_{eq} \times [M_mX_x] = \text{const} = K_{sp}$.

do vậy,

$$K_{sp} = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^x \qquad (2.25)$$

K_{sp} được gọi là tích số tan và chỉ có khả năng áp dụng cho chất điện ly ít tan bão hòa ở một nhiệt độ không đổi. Tích số tan là phép đo độ tan của một chất điện ly tan nhẹ trong nước tinh khiết cho ion không bị phản ứng với nước (thủy phân) hoặc với các phối tử (tạo phức). Độ tan S là nồng độ của hợp chất tan nhẹ trong dung dịch bão hòa có đơn vị là mol/L. Độ tan của một chất ít tan (M_mX_x) có mối liên hệ với tích số tan, K_{sp} theo phương trình:

$$K_{sp} = (mS)^m (xS)^x \qquad (2.26)$$

$$S = \sqrt[m+X]{\frac{K_{sp}}{m^m X^X}} \qquad (2.27)$$

Ví dụ 2.5

Xác định độ tan của AgCl trong nước ở 20^0C theo gam/100 mL

Giải

$$K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1,0.10^{-10}$$

http://tieulun.hopto.org

Tại điểm cân bằng: $[Ag^+] = [Cl^-]$

Do vậy:

$$1{,}0.10^{-10} = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = 10^{-5}\ M$$

Độ tan của AgCl = 10^{-5} mol/L × 0,1L×143,32 g/mol

$$= 1{,}43.10^{-4}\ g/100\ mL$$

Ví dụ 2.6

Tính nồng độ ion bạc khi lượng dư bạc cromat được thêm vào dung dịch cromat 0,010M.

Giải

$$K_{sp}\ Ag_2CrO_4 = 1{,}1.10^{-12}$$

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$K_{sp} = 1{,}1.10^{-12} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}]\ Ag_2CrO_4 + [CrO_4^{2-}]Na_2CrO_4$$

Mặc dù tích số tan của Ag_2CrO_4 rất nhỏ nhưng không thể bỏ qua khi nồng độ Ag^+ có nghĩa (>0,1% nồng độ cromat). Giả sử bỏ qua nồng độ $[CrO_4^{2-}]$ của Ag_2CrO_4 phân ly. Ta có:

$$K_{sp} = 1{,}1.10^{-12} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0{,}010\ M$$

$$[Ag^+] = (K_{sp} / [CrO_4^{2-}])^{1/2}$$

$$= 1{,}1.10^{-12} / 0{,}010\ M$$

$$= 1{,}1.10^{-5}\ M$$

$$[Ag^+] << [CrO_4^{2-}]$$

2.2.3.4. Cân bằng tạo phức

Trong tạo phức, hai hoặc nhiều chất kết hợp với nhau tạo thành một chất mới:

$$M^{n+} + xL \rightleftharpoons M(L)_x^{n+} \qquad (2.28)$$

Hằng số tạo phức K_f được biểu diễn bằng biểu thức:

$$K_f = \frac{[M(L)_x^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m} \qquad (2.29)$$

http://tieulun.hopto.org

Khi phức bị phân hủy:

$$M(L)_x^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + xL \qquad (2.30)$$

Hằng số phân hủy của phức K_D được biểu diễn:

$$K_D = \frac{[M^{n+}][L]^m}{[M(L)_x^{n+}]} \qquad (2.31)$$

Khi không có nước tham gia trong phương trình:

$$K_D = 1/ K_f \qquad (2.32)$$

Ví dụ sự tạo thành phức ion $[Cu(NH_3)_4]_2$. Ở đây M = Cu, L = NH_3.

Các giai đoạn tạo phức xảy ra như sau:

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \qquad K_{f1} = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_{f2} = \frac{[Cu(NH_3)_2{}^{2+}]}{[Cu(NH_3)^{2+}][NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_{f3} = \frac{[Cu(NH_3)_3{}^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2{}^{2+}][NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_{f4} = \frac{[Cu(NH_3)_4{}^{2+}]}{[Cu(NH_3)_3{}^{2+}][NH_3]}$$

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4{}^{2+}]}{[Cu][NH_3]^4} = K_{f1}.K_{f2}.K_{f3}.K_{f4}$$

2.2.3.5. Cân bằng oxy hóa-khử

Phản ứng liên quan đến sự thay đổi số oxy hóa của một nguyên tố ở dạng ion đơn giản hoặc phức được biết là sự oxy hóa – khử hoặc phản ứng oxy hóa.

Phản ứng oxy hóa – khử tổng quát:

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox} \qquad (2.33)$$

Trong đó A_{red} và A_{ox} là dạng khử và dạng oxy hóa của chất A, B_{ox} và B_{red} là dạng oxy hóa và dạng khử của chất B.

Hai bán phản ứng được biểu diễn:

http://tieulun.hopto.org

Quá trình khử: $A_{ox} + ne \rightleftharpoons A_{red}$

Quá trình oxy hóa: $B_{red} \rightleftharpoons B_{ox} + ne$

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$$

n là số electron di chuyển từ chất khử B_{red} tới chất oxy hóa A_{ox}.

Khi các chất A_{red}, B_{ox}, A_{ox} và B_{red} liên quan trong phản ứng oxy hóa khử trong trạng thái tiêu chuẩn ở nồng độ 1M và 25^0C, sức điện động có giá trị tiêu chuẩn ký hiệu là E^0, đó là sự chênh lệch thế tiêu chuẩn của $E^0_{Aox/Ared}$ và $E^0_{Box/Bred}$ của hai bán phản ứng, được viết:

$$E^0 = E^0_{Aox/Ared} - E^0_{Box/Bred} \quad (2.34)$$

Trong một pin điện Daniel hay gọi là nguyên tố Ganvanic, sức điện động của pin được biểu diễn qua phương trình Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{red}][B_{ox}]}{[A_{ox}][B_{red}]} \quad (2.35)$$

R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối và F là số Faraday = 96487 coulombs (C). Khi phản ứng đạt đến cân bằng, E có khuynh hướng tiến dần tới zero.

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{red}]_{eq}[B_{ox}]_{eq}}{[A_{ox}]_{eq}[B_{red}]_{eq}} \quad (2.36)$$

và $$\frac{RT}{nF} \ln K_{eq} = E^0 \quad (2.37)$$

2.2.3.6. Cân bằng từng bậc

Cân bằng có thể xảy ra từng bậc và mỗi một bậc có một hằng số cân bằng của chính nó. Ví dụ, cân bằng từng bậc của axit polyprotic cho các phức tạo bởi nhiều phối tử.

Ví dụ axit H_3PO_4, mỗi một hydro có khả năng phân ly nhưng không cùng một mức độ ở pH bất kỳ.

$$H_3PO_4 \overset{Ka1}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- \overset{Ka2}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} \overset{Ka3}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} \quad (2.38)$$

Ta có:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

http://tieulun.hopto.org

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Ví dụ 2.7

pH của dung dịch axit phosphoric 1,0 M được điều chỉnh tới 7,0. Xác định nồng độ của các phần tử phosphat.

Cho biết:

$K_{a1} = 7{,}5.10^{-2}$

$K_{a2} = 6{,}2.10^{-8}$

$K_{a3} = 4{,}8.10^{-13}$

$[H_3O^+] = 1{,}0.10^{-7}$

Giải

$$\frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$\frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\frac{K_{a3}}{[H_3O^+]} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$\frac{7{,}5\times10^{-2}}{10^{-7}} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 75000$$

$$\frac{6{,}2\times10^{-8}}{10^{-7}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0{,}62$$

$$\frac{4{,}8\times10^{-13}}{10^{-7}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8\times10^{-6}$$

Từ các tỷ lệ trên có thể thấy chỉ có $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} có mặt có ý nghĩa chỉ ở pH = 7.

Tổng nồng độ phosphat = 1,0 M. Ta có phương trình cân bằng khối lượng:

http://tieulun.hopto.org

$$1{,}0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Dựa trên các tỷ lệ, ta biết được $[H_3PO_4]$ và $[PO_4^{3-}]$ có mặt rất nhỏ so với $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-}. Do vậy, phương trình cân bằng khối lượng có thể được viết:

$$1{,}0 = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0{,}62$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0{,}62\ [H_2PO_4^-]$$

$$1{,}0 = [H_2PO_4^-] + 0{,}62\ [H_2PO_4^-]$$

$$= 1{,}62\ [H_2PO_4^-]$$

$$[H_2PO_4^-] = 1{,}0/1{,}62 = 0{,}617\ M$$

2.2.4. Tính nồng độ cân bằng

Những ví dụ trên chỉ xét cho một trường hợp đơn giản. Trong thực tế, có thể có nhiều cân bằng xảy ra đồng thời. Để xác định cân bằng trong một hệ phức tạp các bước thực hiện có thể đưa ra sau đây:

- Đưa ra những giá trị đã biết (cho trong bài toán)
- Đưa ra những những gì cần phải biết
- Viết phương trình cân bằng đối với mỗi một cân bằng
- Viết tất cả các cân bằng cùng với các hằng số cân bằng của chúng
- Phát triển cân bằng khối lượng hoặc điện tích

2.2.4.1. Phương trình cân bằng khối lượng

Nồng độ của các chất liên quan đến nồng độ phân tích. Đối với H_3PO_4 1M, cân bằng khối lượng được viết:

$$1{,}0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Ví dụ 2.8

Viết phương trình cân bằng khối lượng đối với các nguyên tố Cd, N và Cl trong dung dịch $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ $1{,}0.10^{-4}$M. Hóa học phân ly hoặc kết hợp của các phản ứng biểu diễn như sau:

$$[Cd(NH_3)_4]Cl_2 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$$

$$[Cd(NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$$

http://tieulun.hopto.org

$$[Cd(NH_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3$$

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

Giải

Cân bằng khối lượng đối với nguyên tố Cd

$$1.10^{-4} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}]$$

Cân bằng khối lượng đối với clo:

$$2.1,0.10^{-4} = [Cl^-]$$

Cân bằng khối lượng đối với nitơ:

$$4.1,0.10^{-4} = 4[Cd(NH_3)_4^{2+}] + 3[Cd(NH_3)_3^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + [NH_3] + [NH_4^+]$$

2.2.4.2. Phương trình cân bằng điện tích

Phương trình cân bằng điện tích được viết dựa trên định luật bảo toàn điện tích. Số mol điện tích dương phải cân bằng với số mol điện tích âm. Ví dụ, sự phân ly của muối $NaHCO_3$:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Ví dụ 2.9

Xác định nồng độ của ion bạc khi thêm lượng dư AgCl vào NaBr 0,1M.

Giải

Bước 1:

Đưa ra những chất đã biết:

$$[Na^+] = 0,1\ M$$

Bước 2:

Đưa ra những chất cần xác định:

$$[Ag^+]?$$

Bước 3:

Viếc các phương trình liên quan đến hai ion này:

$$AgCl(r) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$AgBr(r) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$

$$K_{SP}\ AgBr = [Ag^+][Br^-] = 4,9.10^{-13}$$

http://tieulun.hopto.org

$$K_{SP}\ AgCl = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10}$$

Như vậy ta có 4 chất là Na^+, Ag^+, Cl^- và Br^-, trong đó nồng độ Na^+ = 0,1M không thay đổi.

Ba đại lượng chưa biết là Ag^+, Cl^- và Br^-. Ta đã có hai phương trình của tích số tan liên quan đến chúng, vậy cần thiết phải có một phương trình thứ ba là phương trình cân bằng khối lượng hoặc cân bằng điện tích.

Tổng điện tích trong dung dịch phải bằng zero.

Ta có:

$$[Na^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$$

$$\text{Hay } 0{,}1 = [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$$

Như vậy đã có 3 phương trình cho ba ẩn số. Bây giờ cần một phương trình biểu diễn cho một ẩn số. Đó là phương trình cân bằng khối lượng:

$$0{,}1\ M + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$$

Br^- và Cl^- có thể biểu diễn theo Ag bằng sử dụng tích số tan:

$$[Br^-] = K_{sp}\ AgBr / [Ag^+]$$

$$[Cl^-] = K_{sp}AgCl / [Ag^+]$$

$$0{,}1 + [Ag^+] = K_{sp}\ AgBr / [Ag^+] + K_{sp}\ AgCl / [Ag^+]$$

Sắp xếp lại ta có:

$$[Ag^+]^2 + 0{,}1[Ag^+] - K_{sp}\ AgBr - K_{SP}\ AgCl = 0$$

Đây là phương trình bậc hai. Đặt $x = [Ag^+]$.

Ta có:

$$x^2 + 0{,}1x - 1{,}805 \times 10^{-10} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Giải cho x ta có:

$$[Ag^+] = 1{,}08.10^{-9}\ M$$

Ví dụ 2.10

Tính nồng độ cân bằng của ion bạc trong dung dịch NH_3 1,0 M, nếu dung dịch có chứa $AgNO_3$ 0,1 M.

http://tieulun.hopto.org

Giải

Để giải bài toán này phải giả thiết không có sự biến đổi NH_3 thành NH_4^+. Trong dung dịch ion Ag^+ tạo phức với NH_3 thành các phức theo phản ứng:

$$Ag^+ + NH_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Ag(NH_3)^+ + NH_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Ag(NH_3)_2^+$$

$$K_1 = 2{,}34.10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$K_2 = 6{,}90.10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

Như vậy có 4 cấu tử cần biết (1 Ag^+ và 3 amoni) nhưng mới chỉ có 2 phương trình có liên quan. Ta cần 2 phương trình khác. Đã biết tổng nồng độ của Ag^+ phải bằng 0,1M, do vậy:

$$0{,}1 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Ngoài ra có thể thiết lập phương trình cân bằng khối lượng của amoni:

$$[NH_3] = 1{,}0 - [Ag(NH_3)^+] - 2\,[Ag(NH_3)_2^+]$$

Tiếp theo có thể giả thiết các chất bất kỳ có nghĩa hay không trong phương trình cân bằng khối lượng. Dựa vào hằng số tạo phức:

$$K_1 = 2{,}34.10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$K_2 = 6{,}90.10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

Có thể thấy có 2340 $[Ag(NH_3)^+]$ đối với $[Ag^+]$ và 6900 $[Ag(NH_3)_2^+]$ đối với mỗi $[Ag(NH_3)^+]$. Điều này có nghĩa là hệ chủ yếu tồn tại phức $[Ag(NH_3)_2^+]$. Phương trình cân bằng khối lượng trở thành:

$$0{,}1 = [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[NH_3] = 1{,}0 - 2\,[Ag(NH_3)_2^+]$$

$$= 0{,}8$$

Các thành phần khác được xác định:

http://tieulun.hopto.org

$$[Ag(NH_3)^+] = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{6{,}90.10^3[NH_3]} = \frac{0{,}1}{6{,}90.10^3 \times 0{,}8} = 1{,}81.10^{-5}$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{2{,}34.10^3[NH_3]} = \frac{1{,}81.10^{-5}}{2{,}34.10^3 \times 0{,}8} = 9{,}67.10^{-9}$$

2.3. PHÂN BỐ CỦA CHẤT TAN GIỮA HAI PHA KHÔNG TRỘN LẪN

Các kỹ thuật chiết tạo ra cân bằng khác với những cân bằng ở trên. Một loạt các quy trình tách phân tích như là chiết dung môi của kim loại, chiết lỏng, trao đổi ion và sắc ký phân chia… Cân bằng thiết lập trong các quá trình này là cân bằng dị thể. Cân bằng dị thể được xem như là sự phân bố của chất tan giữa hai chất lỏng không trộn lẫn hoặc giữa hai pha lỏng-rắn. Cân bằng dị thể được áp dụng để tách các chất hữu cơ và vô cơ.

2.3.1. Định luật phân bố Nernst

Các chất tan sẽ được phân bố giữa hai pha lỏng không trộn lẫn theo tỷ lệ nồng độ của chúng trong hai pha ở một nhiệt độ luôn là một hằng số và không phụ thuộc vào nồng độ của chất tan.

Đối với chất tan X, phân bố giữa hai pha lỏng 1 và 2 được biểu diễn bằng toán học như sau:

$$K_D = \frac{[X]_2}{[X]_1} \qquad (2.39)$$

Trong đó K_D là hệ số phân bố.

2.3.2. Tỷ lệ phân bố

Trong hệ cân bằng dị thể có thể sẽ nảy sinh những phức tạp hóa học như phản ứng tạo phức, pH, oxy hóa- khử…, làm ảnh hưởng đến cân bằng dị thể. Ví dụ, phân bố của mono axit béo, HA, giữ nước và dung môi hữu cơ. Tỷ số phân bố D của HA được xác định bởi biểu thức:

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_a + [A^-]_a} \qquad (2.40)$$

Mối quan hệ giữa hằng số axit K_a, hệ số phân bố K_D và pH được biểu diễn:

$$D = K_D \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \qquad (2.41)$$

http://tieulun.hopto.org

Nếu $K_a \equiv 0$, nghĩa là không có phản ứng phân ly xảy ra, hệ số phân bố tương đương với tỷ lệ phân bố ($K_D = D$).

2.3.3. Hiệu suất chiết

Hệ số phân bố K_D không phụ thuộc tỷ lệ thể tích của hai pha. Tuy nhiên, hiệu suất của chiết (phần trăm chất tan chuyển từ một pha sang pha khác) sẽ phụ thuộc vào tỷ lệ thể tích. Ví dụ, xét sự phân bố của chất tan phân cực X giữa pha nước (1) và pha hữu cơ (2), thể tích lớn của pha hữu cơ sẽ dẫn đến sự di chuyển của chất tan nhiều hơn tới pha này để giữ tỷ lệ nồng độ không đổi. Nếu biểu diễn hiệu suất chiết theo phần của số mol chất tan chuyển từ pha nước có thể tích V_α tới pha hữu cơ có thể tích là V_o, ta có:

$$K_D = \frac{(n_t - n_\alpha)/V_o}{n_\alpha / V_\alpha} \tag{2.42}$$

và

$$f_1 = \frac{(n_\alpha)_1}{n_t} = \frac{V_\alpha}{V_o K_D + V_\alpha} \tag{2.43}$$

Trong đó, $(n_\alpha)_1$ là số mol của chất tan trong pha nước, n_t là tổng số mol có mặt, và f_1 là phần chất tan giữ lại trong pha nước sau giai đoạn một của quá trình chiết. Nếu quá trình chiết lặp lại n lần, ta có:

$$f_n = \frac{(n_\alpha)_n}{n_t} = \left(\frac{V_\alpha}{V_o K_D + V_\alpha} \right)^n \tag{2.44}$$

Nếu như sự phức tạp hóa học của hệ khi cân bằng là nhị hợp của chất tan HX, trong pha hữu cơ, ta có:

$$2HX \rightleftharpoons (HX)_2$$

Với hằng số nhị hợp

$$K_d = \frac{[(HX)_2]_o}{[HX]_o^2} \tag{2.45}$$

Phương trình (2.40) trở thành:

$$D = \frac{[HX]_o + 2.[H(HX)_2]_o}{[HX]_\alpha} \tag{2.46}$$

Trong đó $[HX]_0$ và $[HX]_\alpha$ là nồng độ tương ứng của monomer trong pha hữu cơ và pha nước. $[(HX)_2]_0$ là nồng độ của nhị hợp trong pha hữu cơ. Thay thế phương trình (2.45) vào phương trình (2.46) ta có:

http://tieulun.hopto.org

$$D = K_D.(1+2K_d[HX]_o) \quad (2.47)$$

Nếu tiếp tục xét ảnh hưởng của pH và thay thế $[HX]_\alpha$ trong phương trình (2.46) với dạng ion hóa $[X^-]$, chúng ta thu được mối quan hệ mới liên quan tới sự nhị hợp trong pha hữu cơ cũng như là sự ion hóa của HX trong pha nước.

$$D = \frac{K_D(1+2K_d[HX]_o}{1+(K_a/[H^+]_\alpha} \quad (2.48)$$

Ví dụ 2.11

Hệ số phân bố của axit cacodylic ($K_a = 6{,}4.10^{-7}$) giữa dung môi hữu cơ và nước là $K_D = 10$. Trong thí nghiệm chiết, thể tích của pha hữu cơ và pha nước tương ứng là $V_o = 20$ mL và $V_\alpha = 10$ mL, hiệu suất chiết tối thiểu là 75% cần phải đạt được. Tính pH sẽ được sử dụng cho quá trình chiết.

Giải

Sử dụng phương trình (2.44) đối với $f_l = 25/100 = 0{,}25$, ta tính tỷ số phân bố D (thay $K_D = D$): $0{,}2 = 10/(20.D + 10)$.

D = 1,5, thay K_a, D và K_D vào phương trình (2.41):

$$D = K_D \frac{[H^+]}{[H^+]+K_a} \rightarrow 1{,}5 = 10\frac{[H^+]}{[H^+]+6{,}4.10^{-7}}$$

$[H^+] = 1{,}13.10^{-7} \rightarrow pH = 6{,}95.$

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

2.1. Viết phương trình cân bằng khối lượng đối với N, S và Fe của dung dịch $(CH_3NH_3^+)_2Fe(SO_4)_2$ 0,1M.

2.2. Viết phản ứng ion hóa của aniline $C_6H_5NH_2$ trong axit acetic băng. Chất nào là axit liên hợp?

2.3. Giải thích tại sao các phương trình sau đây lại đúng đối với dung dịch bão hòa của CaF_2:

a) $[H^+] + 2[Ca^+] \rightleftharpoons [OH^-] + [F^-]$

b) $[F^-] + [HF] \rightleftharpoons 2[Ca^{2+}]$

2.4. Có bao nhiêu giai đoạn chiết (n), mỗi giai đoạn sử dụng 5,0 mL CCl_4 để loại bỏ 99,9% hợp chất A từ 10,0 mL dung dịch nước của nó, nếu hệ số phân bố $K_D = 10{,}0$?

http://tieulun.hopto.org

2.5. Hằng số phân bố của phức ML_n giữa nước và benzen, $K_D = 2,7$. Nếu 50 mL dung dịch nước chứa 4,5 mg ML_n. Tính (a) thể tích của benzen cần lấy để loại bỏ 99,0% ML_n bằng chiết một giai đoạn; (b) cần bao nhiêu giai đoạn chiết để loại bỏ 99,0% ML_n nếu mỗi giai đoạn sử dụng 50,0 mL benzen?

2.6. Viết phương trình cân bằng điện tích đối với dung dịch nước chứa $(NH_4)Cr(SO_4)_2$.

2.7. Tính hằng số cân bằng đối với phản ứng:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

Cho biết $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$

2.8. Tính hằng số phân ly của axit HA nếu như độ ion hóa trong dung dịch 0,02 M là 0,025.

2.9. Tính nồng độ H^+ của dung dịch axit 0,045M với hằng số phân ly $K_a = 1,75.10^{-5}$.

2.10. Xác định nồng độ của PbI^+, $PbI_2(aq)$, PbI_3^- và PbI_4^{2-} trong dung dịch bão hòa với PbI_2 và chứa I^- với nồng độ (a) 0,001 M, (b) 1,M. Cho biết tích số tan của PbI_2 là $7,9.10^{-9}$.

2.11. Hằng số axit, K_a của axit acetic ở 25^0C là $1,75.10^{-5}$, tìm hằng số K_b đối với ion acetat.

2.12. Khí SO_2 sinh ra từ sự đốt cháy nhiên liệu chứa lưu huỳnh. Giải thích tại sao SO_2 trong khí quyển tạo ra mưa axit?

2.13. Có bao nhiêu mol ion Sr sẽ còn lại trong dung dịch sau khi tách kết tủa, nếu như thêm hai thể tích bằng nhau của dung dịch nitrat strontri 0,01 N và dung dịch sunfat natri 0,02N. Cho biết K_{sp} của $SrSO_4 = 2,8.10^{-7}$.

2.14. Hằng số cân bằng của phản ứng $CO(r) + Cl(kh) \rightleftharpoons COCl_2(kh)$ bằng 6. Hãy cho biết chiều hướng của phản ứng sẽ xảy ra như thế nào khi lượng của các chất phản ứng ban đầu như sau:

1) 1 mol CO, 1 mol Cl_2, 4 mol $COCl_2$

2) 1 mol CO, 1 mol Cl_2, 8 mol $COCl_2$

3) 2 mol CO, 0,25 mol Cl_2, 3 mol $COCl_2$

2.15. Độ tan của orthophosphat bạc là $6,4.10^{-4}$ g trong 100 g dung dịch. Tính tích số tan của muối này.

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

Chương 3
XỬ LÝ SỐ LIỆU PHÂN TÍCH

Mục tiêu chương 3

- *Nắm được ý nghĩa của sai số trong phân tích.*
- *Trình bày được các loại sai số thường gặp phải trong quá trình phân tích.*
- *Hiểu biết các phương pháp tính trong mở rộng sai số*
- *Nắm được các phương pháp xử lý thống kê kết quả phân tích*

3.1. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA

Giá trị một đại lượng trong phân tích định lượng phải được biểu diễn bằng những con số gồm những chữ số có nghĩa. Các số liệu thu được trong phép phân tích thường không hoàn toàn chính xác và do đó, kết quả phân tích là các con số gần đúng. Kết quả tính toán chỉ chứa tối thiểu các con số có nghĩa, do đó cần phải bỏ bớt các con số không có nghĩa. Việc bỏ các con số không có nghĩa tuân theo quy tắc làm tròn: bỏ số không có nghĩa bé hơn 5; nếu số không có nghĩa lớn hơn 5, bỏ số không có nghĩa và tăng số đứng cạnh nó thêm một đơn vị. Tất cả các con số ngoài số zero đều là con số có nghĩa. Số zero có nghĩa nếu nó đứng giữa các con số khác. Khi đứng phía sau các số khác, số zero có thể có hoặc không có nghĩa. Khi số zero ở cuối con số ở phía phải của dấu phẩy thì có nghĩa:

Ví dụ 3.1

Cho các dãy số sau đây, hãy cho biết số chữ số có nghĩa trong các số và số không nào có nghĩa.

0,216; 90,7; 800,0; 0,0670

Giải

0,216: có 3 chữ số có nghĩa

90,7: có ba chữ số có nghĩa, số 0 có nghĩa

800,0: có 4 chữ số có nghĩa, tất cả số 0 đều có nghĩa

0,0670: có 3 chữ số có nghĩa, chỉ có số 0 cuối cùng là có nghĩa

Quy tắc giữ chữ số có nghĩa trong thực tế

Để giữ chữ số có nghĩa trong thực tế người ta thường tiến hành như sau:

http://tieulun.hopto.org

• Đối với một giá trị riêng lẻ: làm tròn chữ số được giữ lại

• Đối với kết quả của một phép tính phức tạp: dùng quy tắc " số chữ số có nghĩa ít nhất"

• Đối với phép cộng hoặc trừ: lượng chữ số có nghĩa của kết quả không được vượt quá lượng chữ số có nghĩa có số hạng có số chữ số có nghĩa ít nhất (đối với phép cộng và trừ, số chữ số có nghĩa chỉ được tính kể từ sau dấu phẩy); nếu khi cộng hoặc trừ các số lũy thừa cần biến đổi các số đó thành các số có lũy thừa như nhau

• Đối với phép nhân và chia: lượng chữ số có nghĩa của kết quả bằng lượng chữ số có nghĩa của số hạng có chữ số có nghĩa ít nhất

Ví dụ 3.2

Làm tròn các số

9,47 = 9,5; 9,43 = 9,4; 8,65 = 8,6; 8,75 = 8,8; 8,55 = 8,6…

3.2. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH

Sai số là sự khác biệt giữa giá trị tìm được và giá trị thực. Có hai loại sai số: sai số hệ thống và sai số thống kê.

• **Sai số hệ thống:** là sai số mắc phải do các nguyên nhân có thể biết được do dụng cụ đo hoặc do nồng độ dung dịch chuẩn không đúng hoặc do phương pháp không thích hợp… Sai số hệ thống gây ảnh hưởng đến độ đúng của phương pháp. Sai số hệ thống có cùng kích thước, độ lớn và hướng. Sai số hệ thống có thể xác định được.

• **Sai số ngẫu nhiên:** là sai số ảnh hưởng đến độ lặp lại của phép xác định không theo quy luật nào cả, do các nguyên nhân không cố định và không dự đoán được. Sai số ngẫu nhiên không xác định được. Tuy nhiên xử lý sai số ngẫu nhiên có thể thực hiện được bằng phương pháp xử lý thông kê.

• **Sai số thô:** do thao tác; khắc phục sai số này một cách tốt nhất là phải tiến hành phân tích lại.

3.2.1. Xác định sai số

Sai số của thiết bị: do thay đổi nhiệt độ; nhiễm bẩn thiết bị; điện không ổn định; một số bộ phận bị hỏng.Tất cả những nguyên nhân gây ra nêu trên có thể hiệu chỉnh hoặc bảo trì tốt thiết bị.

Sai số của phương pháp: phản ứng hóa học không hoàn toàn hoặc chậm; các chất không bền; tác nhân không đặc trưng; chiều hướng phản

http://tieulun.hopto.org

ứng. Tất cả các yếu tố này có thể hiệu chỉnh bằng cách phát triển phương pháp thích hợp.

Sai số do con người: đọc sai thang đo của thiết bị; chuẩn không đúng; kỹ thuật và chuẩn bị mẫu không tốt; tính kết quả không đúng. Có thể hạn chế sai số do con người bằng cách huấn luyện lại.

Sai số ngẫu nhiên: mỗi một kết quả báo cáo là kết quả tổng hợp của nhiều yếu tố và biến khác nhau. Nhiều biến vượt quá tầm kiểm soát của người phân tích và là yếu tố ngẫu nhiên trong tự nhiên. Ví dụ, khi đọc khối lượng cân của mẫu phân tích là 1,002 gam, nhưng trọng lượng thực của mẫu nằm trong khoảng nào đó từ 1,022 gam cho đến 1,0024 gam. Như vậy là không thể biết được chính xác lượng cân của mẫu.

Một ví dụ đơn giản khác: xác định thể tích của nước bằng pipette 100 mL. Quy trình định chuẩn như sau:

1. Cân một cốc cân sạch và khô
2. Hút nước bằng pipette đến vạch
3. Cho nước từ pipette vào cốc
4. Cân lại cốc cân
5. Xác định thể tích của nước dựa trên trọng lượng và tỷ trọng của nước

Nguồn sai số trong thí nghiệm bao gồm:

1. Trọng lượng của bình (E_{wt1}). Mỗi một cân phân tích được biết cho sai số nhỏ nhất là ± 0,1 mg. Giá trị này nhỏ so với trọng lượng của nước
2. Hút nước vào pipette đến vạch (E_{vol})
3. Đổ nước từ pipette vào cốc (E_{drain}). Góc đặt pipette và độ nhớt của nước sẽ gây ra sự thay đổi nhỏ
4. Cân lại cốc cân (E_{wt2}). Thêm một sai số nữa khi cân. Sai số lần này bao gồm sai số trọng lượng của nước và cốc cân
5. Sai số xác định về thể tích nước dựa trên lượng cân và tỷ trọng của nước ($E_{density}$). Nhiệt độ có thể làm thay đổi tỷ trọng của nước

Như vậy ta có 5 nguồn sai số, mỗi sai số có thể là (+) hoặc (-). Tổng sai số của toàn bộ quá trình (E_T) sẽ là:

$$E_T = \pm E_{wt1} \pm E_{vol} \pm E_{drain} \pm E_{wt2} \pm E_{density}$$

http://tieulun.hopto.org

Từ ví dụ trên cho thấy, nếu nhận biết được nguồn sai số ta có thể hạn chế được một số nguồn sai số. *Không thể xác định được tất cả nguồn sai số. Đó là các nguồn sai số ngẫu nhiên.* Do vậy cần phải dựa vào xử lý thống kê số liệu thu được để tính sai số.

3.2.2. Biểu diễn kết quả phân tích và sai số

Giả sử một đại lượng cần phân tích có giá trị thực là μ được xác định N lần với các kết quả của mỗi lần lặp lại là x_i (i = 1, 2…, N), có thể biểu diễn sai số tuyệt đối hoặc sai số tương đối.

3.2.2.1. Sai số tuyệt đối

Sau khi đã loại trừ sai số thô, kết quả phân tích là giá trị trung bình $\bar{x}$ của các kết quả thuộc những lần phân tích lặp lại:

$$\bar{x} = (\frac{1}{N}\sum_{i=1} x_i \qquad (3.1)$$

Sai số tuyệt đối (dx) sẽ là:

$$dx = \bar{x} - \mu \qquad (3.2)$$

Sai số tuyệt đối có thể dương hoặc âm. Thường sai số tuyệt đối được biểu diễn dưới dạng giá trị tuyệt đối:

$$dx = |\bar{x} - \mu| \qquad (3.3)$$

Đơn vị của dx là đơn vị đo kết quả phân tích.

Sai số tuyệt đối thường được dùng khi biểu diễn kết quả phân tích dưới dạng khoảng xác định $\bar{x} \pm dx$, ví dụ, khi cân 100 mg mẫu trên cân phân tích có sai số ± 0,1 mg, thì lượng cân cân được là 100,0 ± 0,1 (mg).

Bằng sai số tuyệt đối có thể đánh giá độ chính xác của phép phân tích. Khi xác định một số chỉ tiêu nào đó của một mẫu bằng các phương pháp khác nhau, thì phương pháp nào có sai số tuyệt đối nhỏ hơn sẽ có độ chính xác cao hơn. Ví dụ, khi cân 100,0 mg mẫu trên hai loại cân phân tích. Cân phân tích thứ nhất có sai số 0,1 mg (dx = 0,1 mg) và cân phân tích thứ hai có sai số 1 mg (dx = 1 mg). Rõ ràng cân phân tích thứ nhất có độ chính xác cao hơn vì có sai số tuyệt đối nhỏ hơn.

Tuy nhiên, khi xác định các chỉ tiêu khác nhau với các hàm lượng khác nhau thì sai số tuyệt đối không thể cho biết rõ thông tin về độ chính xác của phương pháp đó. Ví dụ, khi xác định mẫu chứa 60,01 % SiO_2 và một mẫu khác chứa 0,1 % As đều mắc sai số tuyệt đối dx = 0,05 %. Rõ ràng không thể coi việc xác định As có độ chính xác như là xác định SiO_2 chỉ vì dx bằng nhau.

http://tieulun.hopto.org

3.2.2.2. Sai số tương đối

Là tỷ số giữa sai số tuyệt đối và giá trị thực μ. Sai số tương đối theo E phần trăm (E %):

$$E\ \% = (dx / \mu) \times 100 \qquad (3.4)$$

Trong thực tế thường không biết giá trị thực μ, trừ trường hợp phân tích mẫu chuẩn, vì thế sai số tương đối được biểu diễn dưới dạng:

$$E\ \% = (dx / \bar{x}) \times 100 \qquad (3.5)$$

Sai số tương đối thường được dùng để biểu diễn độ chính xác của kết quả phân tích. Trong ví dụ trên, sai số tương đối của phân tích SiO_2 là 0,083%, của As là 50%. Như vậy, việc phân tích SiO_2 chính xác hơn phân tích As

Ví dụ 3.3

Kết quả của phân tích là 36,97 g so với giá trị chấp nhận được là 37,06 g. Xác định sai số tương đối theo phần nghìn.

Giải

Sai số tuyệt đối = 36,97 g – 37,06g = -0,09 g

Sai số tương đối = (-0,09/37,06) × 1000% = -2,4 ppt

3.3. ĐỘ LỆCH CHUẨN

Mỗi một tập hợp các kết quả phân tích sẽ kèm theo sự biểu hiện độ chính xác của phép phân tích. Có nhiều cách biểu diễn độ chính xác đã được chấp nhận.

Độ lệch chuẩn σ của một tập hợp số liệu vô hạn được biểu diễn bằng phương trình:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (3.6)$$

Trong đó x_i là đại diện cho những phép đo riêng biệt và μ là giá trị trung bình của số phép đo vô hạn (μ được xem là giá trị thực). Phương trình (3.6) chỉ hoàn toàn đúng khi N → ∞, N là số lần đo. Trong thực tế, ta phải tính độ lệch chuẩn riêng biệt từ trung bình của số lần đo giới hạn $\bar{x}$, và dự đoán $\bar{x} \rightarrow \mu$, mặc dù đều đó là không chắc chắn. ($\bar{x} = \sum x_i / N$).

Độ lệch chuẩn tương đối, s, của một tập hợp số liệu giới hạn (N < 30) được xác định bằng công thức:

http://tieulun.hopto.org

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}} \qquad (3.7)$$

Giá trị của *s* sẽ tiến gần tới σ khi n là vô hạn. (N -1) còn được gọi là bậc tự do (*f*).

Ví dụ 3.4

Tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của tập hợp các kết quả phân tích sau đây: 15,67, 15,69, 16,03.

Giải

Các kết quả tính đưa ra trong bảng dưới đây:

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
15,67	0,13	0,0169
15,69	0,11	0,0121
16,03	0,23	0,0529
Σ 47,39	Σ 0,47	Σ 0,0819

$$\bar{x} = \frac{47,39}{3} = 15,80$$

$$s = \sqrt{\frac{0,0819}{3-1}} = 0,20$$

Tính độ lệch chuẩn cho tới bây giờ vẫn được xem là ước lượng sai số của một phép đo riêng biệt. Trung bình toán học của một loạt phép đo *N* lấy từ số lượng vô hạn sẽ chứng minh sự tản mạn nhỏ nhất của giá trị thực so với các giá trị riêng biệt. Sự tản mạn sẽ giảm xuống khi *N* tăng lên. Khi *N* đủ lớn, sự tản mạn sẽ tiến gần tới zero và $\bar{x} \rightarrow \mu$. Độ lệch trung bình toán học từ *N* phép đo có thể biểu diễn bằng $\sqrt{N}$. Do vậy độ đúng của trung bình *N* phép đo tỷ lệ nghịch với căn bậc hai của N:

$$\text{Độ lệch chuẩn trung bình} = s\ (\text{mean}) = \frac{s}{\sqrt{N}} \qquad (3.8)$$

Độ lệch chuẩn trung bình đôi khi được quy cho là sai số chuẩn.

Độ lệch chuẩn thường được biểu diễn như độ lệch chuẩn tương đối (%):

$$\%\ \text{độ lệch chuẩn tương đối} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ 3.5

Cho tập hợp số liệu cân mẫu như sau: 29,8 mg, 30,2 mg, 28,6 mg, và 29,7 mg. Tính độ lệch chuẩn của các giá trị riêng biệt và độ lệch chuẩn trung bình. Biểu diễn theo các giá trị tuyệt đối và tương đối.

Giải

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
29,8	0,2	0,04
30,2	0,6	0,36
28,6	1,0	1,00
29,7	0,1	0,01
Σ 118,3	Σ 1,9	Σ 1,41

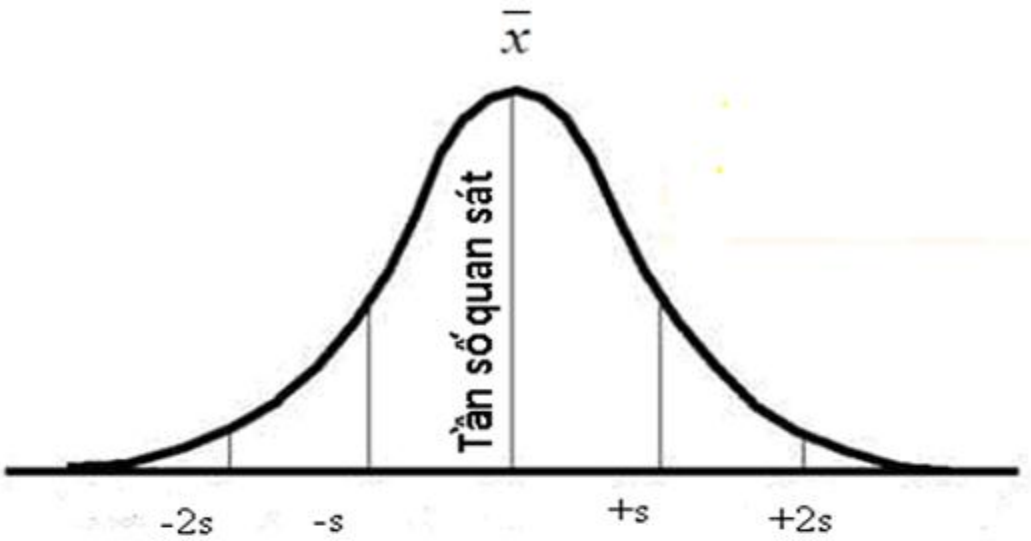
$$\bar{x} = \frac{118,3}{4} = 29,6$$

$s = \sqrt{\frac{1,41}{4-1}} = 0,69$ mg (giá trị tuyệt đôi); độ lệch chuẩn tương đối = $\frac{0,69}{29,6} \times 100 = 2,3\%$.

$s(mean) = \frac{0,69}{\sqrt{4}} = 0,34$ mg (giá trị tuyệt đối), độ lệch chuẩn tương đối trung bình bằng $\frac{0,34}{29,6} \times 100 = 1,1\%$

Độ chính xác của phép đo có thể được cải thiện bằng cách tăng số lần quan sát, nói một cách khác, sự trải rộng ± s của đường cong chuẩn (hình 3.1) trở nên nhỏ hơn khi số lần quan sát tăng lên và đạt đến zero khi số lần quan sát trở nên vô hạn.

http://tieulun.hopto.org



Hình 3.1. *Đường cong sai số chuẩn*

3.4. SỰ MỞ RỘNG SAI SỐ

3.4.1. Cộng và trừ

Xét cộng và trừ của các số sau đây:

$$(65{,}06 \pm 0{,}07) + (18{,}13 \pm 0{,}01) - (24{,}68 \pm 0{,}02) = 58{,}51 \pm ?$$

Ta có công thức tổng quát: a = b + c – d

$$s_a^{\,2} = s_b^{\,2} + s_c^{\,2} - s_d^{\,2} \tag{3.9}$$

$$s_a = \sqrt{s_b^{\,2} + s_c^{\,2} - s_d^{\,2}} \tag{3.10}$$

Kết quả độ lệch chuẩn của dãy số trên sẽ là:

$$s_a = \sqrt{\pm(0{,}07)^2 + (\pm 0{,}01)^2 + (\pm 0{,}02)^2} = \pm 7{,}3 \times 10^{-2}.$$

Kết quả là 58,51 ± 0,07. Số ± 0,07 biểu diễn sự không chắc chắn tuyệt đối, nếu biểu diễn nó là sự không chắc chắn tương đối sẽ là: (± 0,07/58,51) × 100 = ±0,1%.

3.4.2. Nhân và chia

Tính kết quả trong phương trình sau đây:

$$\frac{(13{,}67 \pm 0{,}02)(120{,}4 \pm 0{,}2)}{4{,}623 \pm 0{,}006} = 356{,}0 \pm ?$$

Ta có dạng tổng quát: a = bc/d

$$(s_a^{\,2})_{rel} = (s_b^{\,2})_{rel} + (s_c^{\,2})_{rel} + (s_d^{\,2})_{rel} \tag{3.11}$$

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(s_b^{\,2})_{rel} + (s_c^{\,2})_{rel} + (s_d^{\,2})_{rel}} \tag{3.12}$$

http://tieulun.hopto.org

Kết quả trên sẽ là: $(s_b{}^2)_{rel} = \dfrac{\pm 0{,}02}{13{,}67} = \pm 0{,}0015$

$$(s_c{}^2)_{rel} = \frac{\pm 0{,}2}{120{,}4} = \pm 0{,}0017$$

$$(s_d{}^2)_{rel} = \frac{\pm 0{,}006}{4{,}623} = \pm 0{,}0013$$

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(\pm 0{,}0015)^2 + (\pm 0{,}0017)^2 + (\pm 0{,}0013)^2} = \pm 2{,}6 \times 10^{-3}$$

Sự không chắc chắn tuyệt đối s_a:

$$s_a = 356{,}0 \times (\pm\, 2{,}6 \times 10^{-3}) = \pm\, 0{,}93$$

Kết quả là: $356{,}0 \pm 0{,}93$

3.4.3. Hàm mũ

Ví dụ có một số tăng theo hàm mũ: $(6{,}8 \pm 0{,}3)^2 = 46{,}2\ (\pm\ ?)$. Trong trường hợp này, sai số tương đối là phép nhân của hàm mũ. Như vậy, nếu hàm mũ là bình phương thì sai số tương đối tăng gấp đôi. Nếu là căn bậc hai thì sai số tương đối bằng một nửa.

Trong trường hợp tổng quát: $a = b^c$, ta có:

$$(s_a)_{rel}) = c(s_b)_{rel} \qquad (3.13)$$

Ví dụ 3.6

Đường kính của một vòng tròn được xác định là $34{,}6 \pm 0{,}3$ cm cho biết diện tích của nó.

Giải

Diện tích hình tròn: $A = \pi R^2 = \pi(34{,}6 \pm 0{,}3)^2 = 3761 \pm ?$

Sai số tương đối là:

$$\frac{\pm 0{,}3}{34{,}6} = \pm 0{,}0087$$

$$(s_a)_{rel} = 2(\pm 0{,}0087) = \pm 0{,}017$$

Sai số tuyệt đối: $s_a = 3761 \times (\pm 0{,}017) = \pm 0{,}64$

$$A = 3761 \pm 64cm$$

http://tieulun.hopto.org

3.4.4. Logarit

Đối với logarit, thường được biểu diễn dưới dạng tổng quát:

$$b = 10^a \qquad (3.14)$$

$$a = \log b = 0{,}434 \ln b$$

Do vậy:

$$s_a = 0{,}434 (s_b)_{rel} \qquad (3.15)$$

Từ công thức 3.13 có thể thấy rằng sai số tương đối trong *a* tỷ lệ với sai số tương đối trong *b*.

Ví dụ 3.7

Nồng độ ion hydro trong dung dịch được xác định là $(3{,}7 \pm 0{,}2).10^{-3}$M, xác định pH của dung dịch.

Giải

$$pH = -\log[H^+] = -\log[\,(3{,}7 \pm 0{,}2).10^{-3}] = 2{,}432(\pm ?)$$

Sự không chắc chắn tương đối trong $[H^+]$ là:

$$\frac{\pm 0{,}2.10^{-3}}{3{,}7.10^{-3}} = \pm 0{,}054$$

$$s_a = 0{,}434 \times (\pm 0{,}054) = \pm 0{,}023$$

$$pH = 2{,}43 \pm 0{,}02$$

3.5. GIỚI HẠN XÁC ĐỊNH

Độ lệch chuẩn đối với một tập hợp số liệu cho biết độ chính xác có được trong quy trình phân tích khi có một tập hợp số liệu lớn. Bản thân độ lệch chuẩn không cho một thông tin bất kỳ nào về sự gần nhau của các giá trị thực nghiệm $\bar{x}$, và giá trị thực μ. Lý thuyết thống kê cho phép ước lượng vùng, trong vùng đó, giá trị thực có thể rơi vào bên trong với xác suất đã cho, được xác định bằng trung bình thực nghiệm và độ lệch chuẩn. Vùng này được gọi là khoảng tin cậy và giới hạn của vùng được gọi là giới hạn tin cậy. Giá trị thực có thể rơi vào bên trong vùng được gọi là vùng có thể xảy ra (xác xuất) hoặc độ tin cậy, thường được biểu diễn theo phần trăm giới hạn tin cậy:

$$\text{Giới hạn tin cậy} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad (3.16)$$

http://tieulun.hopto.org

Trong đó t là yếu tố thống kê phụ thuộc vào số bậc tự do và mức độ tin cậy thích hợp. Giá trị của t ở mức độ tin cậy khác nhau và số bậc tự do cho trong bảng 3.1. Chú ý giới hạn tin cậy chỉ đơn giản là tích số của của t và độ lệch chuẩn trung bình ($s/\sqrt{N}$). Giới hạn tin cậy đối với một lần quan sát là $\bar{x} \pm ts$.

Bảng 3.1. *Giá trị của t cho bậc tự do, f đối với một loạt độ tin cậy*

f=(N-1)	**90%**	**95 %**	**99%**	**99,5%**
1	6,314	12,706	61,657	127,32
2	2,920	4,303	9,925	14,089
3	2,353	3,182	5,841	7,453
4	2,132	2,776	4,604	5,598
5	2,015	2,571	4,032	4,773
6	1,943	2,447	3,707	4,317
7	1,895	2,368	3,500	4,029
8	1,860	2,306	3,355	3,812
9	1,833	2,262	3,250	3,690
10	1,812	2,228	3,169	3,581
15	1,753	2,131	2,947	3,252
20	1,725	2,086	2,845	3,153
25	1,708	2,060	2,787	3,078
∞	1,645	1,960	2,576	2,807

Ví dụ 3.8

Mẫu Na_2CO_3 được phân tích trong phòng thí nghiệm hóa phân tích bằng phương pháp chuẩn với dung dịch HCl chuẩn. Phân tích được tiến hành ba lần cho các kết quả như sau: 93,50, 93,58, và 93,43% Na_2CO_3. Xác định vùng trong đó giá trị thực rơi vào với độ tin cậy là 95%.

Giải

Trung bình của các kết quả phân tích là 93,50%. Độ lệch chuẩn s được tính là 0,075% (độ lệch chuẩn tuyệt đối). Với 95% độ tin cậy và hai bậc tự do tra bảng 3.1 ta có $t = 4{,}303$:

$$\text{Giới hạn tin cậy} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

http://tieulun.hopto.org

$$= 93{,}50 \pm \frac{4{,}303 \times 0{,}075}{\sqrt{3}}$$

$$= 93{,}50 \pm 0{,}19\%$$

Như vậy ở mức độ tin cậy 95% khi không xác định sai số, giá trị thực nằm trong vùng từ 93,31 – 93,69%.

3.6. KIỂM TRA CÓ NGHĨA

Khi phát triển một phương pháp phân tích mới, thường phải kiểm tra kết quả với các phương pháp khác đã được công nhận.

3.6.1. Kiểm tra F

Đây là một phép kiểm tra thích hợp để biểu thị ở đó có sự khác biệt giữa hai phương pháp bằng cách dựa trên độ lệch chuẩn của chúng. F được định nghĩa là đại lượng thay đổi của hai phương pháp trong đó sự thay đổi là bình phương của độ lệch chuẩn:

$$F = \frac{{s_1}^2}{{s_2}^2} \qquad (3.17)$$

Bảng 3.2. *Giá trị F ở 95 % độ tin cậy*

f_2 \ f_1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5
3	9,55	9,20	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70	8,66	8,62
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86	5,80	5,75
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,72	4,62	4,56	4,50
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94	3,87	3,81
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51	3,44	3,38
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22	3,15	3,08
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01	2,94	2,86
10	4,10	3,71	3,40	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85	2,77	2,70
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40	2,33	2,25
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20	2,12	2,04
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,01	1,93	1,84

http://tieulun.hopto.org

Ở đây $s_1^2 > s_2^2$, có hai bậc tự do khác nhau, f_1 và f_2.

Nếu tính giá trị F từ phương trình (3.15) vượt quá giá trị của F ở độ tin cậy đưa ra trong bảng 3.2, nghĩa là có sự khác nhau có nghĩa giữa hai phương pháp.

Ví dụ 3.9

Một cán bộ phân tích phát triển một phương pháp phân tích so màu để xác định gluco trong huyết tương máu. Anh ta đã lựa chọn một phương pháp chuẩn theo TCVN để so sánh kết quả. Từ hai tập hợp các số liệu phân tích lặp trên cùng một mẫu, hãy so sánh độ thay đổi của phương pháp do cán bộ phân tích phát triển khác nhau có nghĩa như thế nào so với phương pháp chuẩn.

Giải

Phương pháp mới, mg/L	Phương pháp chuẩn, mg/L
127	130
125	128
123	131
130	129
131	127
126	125
129	
Trung bình, $\bar{x} = 127$	Trung bình, $\bar{x} = 128$

$$s_1^2 = \frac{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2}{n_1 - 1} = \frac{50}{7-1} = 8{,}3$$

$$s_2^2 = \frac{\sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{n_2 - 1} = \frac{24}{6-1} = 4{,}8$$

$$F = \frac{8{,}3}{4{,}8} = 1{,}7$$

Giá trị F > 1. Từ bảng 3.2, tra giá trị F đối với $f_1 = 6$, và $f_2 = 5$ là 4,95, lớn hơn với giá trị tính từ các số liệu của hai phương pháp. Như vậy có thể kết luận là hai phương pháp không có sự khác nhau có nghĩa về độ chính xác hoặc sự khác nhau độ lệch chuẩn là sai số ngẫu nhiên.

http://tieulun.hopto.org

3.6.2. Kiểm tra *student t*

Thông thường người phân tích muốn khẳng định có sự khác nhau thống kê giữa kết quả thu được khi sử dụng hai quy trình khác nhau hay không. Kiểm tra *student t* là một phương pháp thuận lợi cho mục đích này.

Trong phương pháp kiểm tra *student t*, so sánh được thực hiện giữa hai tập hợp các số liệu của những phép đo bằng hai phương pháp khác nhau. Phương pháp thứ nhất là phương pháp thử và phương pháp thứ hai là phương pháp đã được chấp nhận. Giá trị thống kê t được tính và so sánh với giá trị t trong bảng 3.1 đối với số thí nghiệm đã cho ở độ tin cậy thích hợp. Nếu giá trị t tính được vượt quá giá trị t cho trong bảng thì sẽ có sự khác nhau có nghĩa giữa hai kết quả của hai phương pháp ở độ tin cậy đó. Nếu giá trị t không vượt quá giá trị trong bảng thì không có sự khác biệt có nghĩa giữa hai phương pháp. Nghĩa là, hai phương pháp giống nhau.

Có ba cách kiểm tra t được sử dụng, bao gồm:

a. Kiểm tra t khi giá trị được chấp nhận có sẵn

Từ phương trình cho giá trị thực μ:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \tag{3.18}$$

$$t = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{s} \tag{3.19}$$

Nếu như ước lượng tốt giá trị thực μ từ các phép phân tích khác, ví dụ, từ một phương pháp chuẩn nào đó, thì phương trình (3.19) có thể sử dụng để xác định giá trị thu được từ phương pháp thí nghiệm là tương đương thống kê với giá trị đã chấp nhận.

Ví dụ 3.10

Cán bộ phân tích phát triển một quy trình phân tích mới để xác định lượng vết của Cu trong vật liệu sinh học bằng cách sử dụng phương pháp phân hủy mẫu ướt sau đó đo bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Để kiểm tra độ tin cậy của phương pháp, cán bộ phân tích đó thu được một mẫu chuẩn từ phòng thí nghiệm chuẩn Quốc gia và phân tích mẫu chuẩn này. 5 mẫu lặp được chuẩn bị và phân tích, kết quả trung bình của Cu trong mẫu là 10,8 ppm với độ lệch chuẩn là ± 0,7 ppm. Giá trị của Cu trong chuẩn cho biết là 11,7 ppm. Hãy cho biết phương pháp mới cho giá trị chính xác thống kê ở độ tin cậy 95% ?

http://tieulun.hopto.org

Giải

$$t = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{s} = (10{,}8 - 11{,}7)\frac{\sqrt{5}}{0{,}7} = 2{,}9$$

Có năm phép đó, như vậy có bốn bậc tự do (N-1). Từ bảng 3.1 ta thấy giá trị *t* ở độ tin cậy 95% là 2,776 nhỏ hơn giá trị tính được. Do vậy có sai số xác định trong phương pháp mới.

b. Kiểm tra cặp t đối với hai tập hợp kết quả

Khi kiểm tra *t* được áp dụng để kiểm tra hai tập hợp kết quả. Giá trị thực, μ trong phương trình 3.17 được thay bằng trung bình của tập hợp số liệu thứ hai. Số nghịch đảo độ lệch chuẩn của trung bình ($\sqrt{N}/s$) được thay bằng sự khác nhau giữa hai tập hợp:

$$t = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{s_p}\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \qquad (3.20)$$

Trong đó s_p là độ lệch chuẩn tổ hợp được xác định bằng công thức (3.18). Đôi khi s_p được sử dụng để cải thiện sự ước lượng độ chính xác của phương pháp và nó được sử dụng để tính độ chính xác của hai tập hợp số liệu trong kiểm tra cặp *t*. Độ lệch chuẩn tổ hợp s_p được xác định bởi phương trình:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sqrt{(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \ldots + \sum(x_{ik} - \bar{x}_k)^2}}{N - k}} \qquad (3.21)$$

Trong đó $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$ .... $\bar{x}_k$ là trung bình của mỗi tập hợp k của phép phân tích. x_{i1}, x_{i2}...x_{ik} là giá trị riêng biệt trong mỗi tập hợp. N là tổng số phép đo và tương đương với ($N_1 + N_2 + \ldots + N_k$). Nếu như có 5 tập hợp của 20 phép phân tích được thực hiện thì k = 5, và N = 100 (số mẫu trong mỗi tập hợp không nhất thiết phải tương đương). N – k là bậc tự do thu được từ (N - 1) + (N – 2) +...+(N_k – 1).

Ví dụ 3.11

Một phương pháp trọng lượng mới được áp dụng để xác định Fe(III) trong đó sắt được kết tủa ở dạng tinh thể với hợp chất hữu cơ của Boron. Độ tin cậy của phương pháp được kiểm tra bằng cách phân tích Fe trong mẫu quặng và so sánh với kết quả trong phương pháp chuẩn bằng cách kết tủa Fe_2O_3 với amonium. Kết quả phân tích Fe cho mỗi lần phân tích như sau:

http://tieulun.hopto.org

Phương pháp thí nghiệm (%)	Phương pháp so sánh (%)
20,10	18,89
20,50	19,20
18,65	19,00
19,25	19,70
19,40	19,40
19,99	
$\bar{x}_1 = 19{,}65$	$\bar{x}_2 = 19{,}24$

Hãy cho biết có sự khác nhau có nghĩa hay không đối với hai phương pháp?

Giải

x_{i1}	$x_{i1} - \bar{x}_1$	$(x_{i1} - \bar{x}_1)^2$	x_{i2}	$x_{i2} - \bar{x}_2$	$(x_{i2} - \bar{x}_2)^2$
20,10	0,45	0,202	18,89	0,33	0,122
20,50	0,85	0,722	19,20	0,04	0,002
18,65	1,00	1,00	19,00	0,24	0,058
19,25	0,40	0,160	19,70	0,46	0,212
19,40	0,25	0,062	19,40	0,16	0,026
19,99	0,34	0,116			

$$\sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 = 0{,}420$$

$$\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 = 2{,}262$$

$$F = \frac{s_1^{\,2}}{s_2^{\,2}} = \frac{2{,}262/5}{0{,}420/4} = 4{,}31$$

Giá trị F nhỏ hơn giá trị F cho trong bảng 3.2, nghĩa là hai phương pháp có độ lệch chuẩn tương đối tương thích và kiểm tra *t* có thể áp dụng:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + (\sum x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$$= \frac{2{,}262 + 0{,}420}{(6 + 5 - 2)} = 0{,}546$$

http://tieulun.hopto.org

$$\pm t = \frac{19{,}65 - 19{,}24}{0{,}546}\sqrt{\frac{(6)(5)}{(6+5)}} = 1{,}2$$

Giá trị *t* trong bảng 3.1 đối với 9 bậc tự do (N_1+N_2-2) ở 95% độ tin cậy là 2,262. Giá trị tìm được nhỏ hơn giá trị trong bảng. Do vậy, không có sự khác nhau của thống kê trong kết quả của hai phương pháp.

c. Kiểm tra t với nhiều mẫu

Trong phòng thí nghiệm phân tích, các phương pháp mới thường được kiểm tra so sánh với phương pháp đã được chấp nhận bằng cách phân tích hàng loạt mẫu khác nhau rất ít về thành phần vật lý. Trong trường hợp này, giá trị *t* được tính bằng một công thức khác. Sự khác nhau giữa mỗi một phép đo ghép được xác định. Giá trị khác nhau trung bình $\overline{D}$ và độ lệch chuẩn riêng biệt của mỗi một cặp đo được sử dụng để tính độ lệch chuẩn s_d. Giá trị *t* được tính bằng công thức:

$$t = \frac{\overline{D}}{s_d}\sqrt{N} \qquad (3.22)$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \overline{D})^2}{N-1}} \qquad (3.23)$$

D_i là sự khác nhau riêng biệt giữa hai phương pháp đối với mỗi mẫu và $\overline{D}$ là giá trị trung bình của tất cả sự khác nhau đó.

Ví dụ 3.12

Bạn đang phát triển một phương pháp mới để xác định nitơ ure của máu. Bạn muốn xác định sự khác nhau có nghĩa so với một phương pháp chuẩn để phân tích vùng nồng độ của mẫu được hy vọng tìm thấy trong phòng thí nghiệm hàng ngày. Sau đây là các bộ số liệu phân tích thu được:

Mẫu	Phương pháp mới, mg/l	Phương pháp chuẩn, mg/l	D_i	$D_i - \overline{D}$	$(D_i - \overline{D})^2$
A	10,2	10,5	-0,3	-0,6	0,36
B	12,7	11,9	0,8	0,5	0,25
C	8,6	8,7	-0,1	-0,4	0,16
D	17,5	16,9	0,6	0,3	0,09
E	11,2	10,9	0,3	0,0	0,00
F	11,5	11,1	0,4	0,1	0,01
		$\Sigma = 1{,}7$	$\Sigma = 0{,}87$	$\overline{D} = 0{,}28$	

http://tieulun.hopto.org

Giải

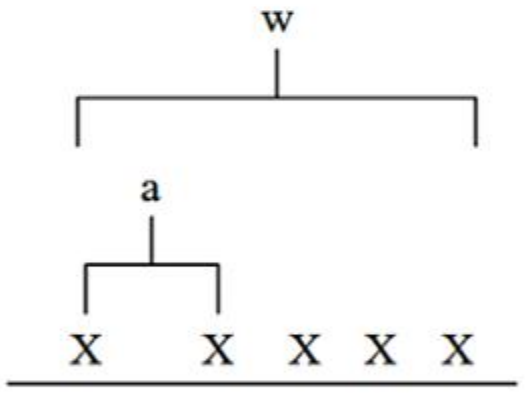
$$s_d = \sqrt{\frac{0,87}{6-1}} = 0,42$$

$$t = \frac{0,28}{0,42} \times \sqrt{6} = 1,8$$

Tra bảng 3.1 tìm giá trị t ở độ tin cậy 95% đối với 5 bậc tự do là 2,57. Do vậy, t tính được nhỏ hơn t trong bảng, nghĩa là không có sự khác nhau của hai phương pháp ở độ tin cậy đã cho.

3.6.3. Loại bỏ kết quả

Thông thường, khi một loạt phép phân tích lặp được thực hiện, một vài kết quả thu được biểu hiện khác biệt một cách đáng kể so với các kết quả khác. Người phân tích phải quyết định bỏ kết quả đó hay giữ lại. Kiểm tra Q là một phương pháp được đề nghị để có thể loại bỏ những kết quả khi số lần quan sát tương đối ít. Tỷ lệ Q được tính bằng cách sắp xếp các số liệu theo trình tự giảm dần. Sự khác nhau giữa các số nghi ngờ và số gần nhất bên cạnh được chia thành vùng, Đó là sự chênh lệch giữa số cao nhất và số thấp nhất (hình 3.2), Q = a/w. Tỷ lệ này được so sánh với bảng giá trị của Q. Nếu tỷ lệ thu được tương đương hoặc lớn hơn so với giá trị Q ở 90% độ tin cậy trong bảng 3.3 thì kết quả nghi ngờ có thể bị loại bỏ.



Hình 3.2. *Minh họa để tính Q*

Ví dụ 3.13

Tập hợp số liệu phân tích clo sau đây trên một loạt lượng mẫu huyết thanh là 103, 106, 107, và 114 mg/L. Một số liệu biểu hiện sự ngờ. Hãy xác định xem đó có phải là do sai số ngẫu nhiên hay không?

Giải

Kết quả nghi ngờ là 114 mg/L. Nó khác biệt với số gần nhất với nó 107 mg/L là 7 mg/L. Vùng 114 tới 103 là 11 mg/L. Q = 7 / 11 = 0,64. Giá trị Q trong bảng 3.3 đối với 4 lần quan sát là 0,76 lớn hơn giá trị Q tìm được. Do vậy, không thể bỏ số liệu 114 mg/L.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 3.3. *Giá trị của Q ở 90% độ tin cậy*

Số quan sát	*Q*
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
∞	0,00

3.7. BÌNH PHƯƠNG TỐI THIỂU TUYẾN TÍNH

Người phân tích thường phải xây dựng đồ thị tuyến tính giữa các số liệu thu được gọi là đường chuẩn. Nếu như mối quan hệ tuyến tính được thiết lập, các số liệu sẽ phù hợp với phương trình:

$$y = ax + b \tag{3.24}$$

Trong đó y là biến phụ thuộc, x là biến độc lập, a là độ dốc của đồ thị, b là giá trị ngoại suy trên trục y. y thường là biến được đo và là một hàm của sự thay đổi x. Trong đường chuẩn đo quang phổ y là độ hấp thụ, x là nồng độ của chất chuẩn. Như vậy, ta cần xác định giá trị của a và b.

Giá trị m được xác định bằng công thức:

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \tag{3.25}$$

$$b = y - mx \tag{3.26}$$

$\bar{x}$ là giá trị trung bình của tất cả giá trị của x_i, $\bar{y}$ là giá trị trung bình của tất cả giá trị của y_i.

Để cho dễ tính giá trị a, phương trình (3.25) có thể biến đổi thành dạng:

$$a = \frac{\sum x_i y_i - [(\sum x_i \sum y_i)/n]}{\sum x_i - [(\sum x_i)^2/n]} \tag{3.27}$$

Trong đó n là số điểm số liệu.

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ 3.14

Vitamin B12 được xác định trong mẫu sinh học bằng phương pháp đo cường độ huỳnh quang của nó trong 9% axit aceteic. Đường cong chuẩn được chuẩn bị bằng cách đo cường độ huỳnh quang của một loạt mẫu chuẩn B12. Các số liệu thu được đưa ra dưới đây. Hãy dùng phương pháp bình phương tối thiểu tuyến tính để có được đường chuẩn tuyến tính tốt nhất và dựa vào đó để tính hàm lượng B12 trong mẫu.

B12, mg/mL (x_i)	Cường độ huỳnh quang, đơn vị hấp thụ, A	x_i^2	$x_i y_i$
0,000	0,0	0,0000	0,00
0,100	5,8	0,0100	0,58
0,200	12,2	0,0400	2,44
0,400	22,3	0,160	8,92
0,800	43,3	0,640	34,6
$\Sigma x_i = 1,500$	$\Sigma y_i = 83,6$	$\Sigma x_i^2 = 0,850$	$\Sigma x_i y_i = 46,5$

$$(\sum x_i)^2 = 0,300 \qquad n = 5$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 0,300 \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = 16,7$$

Giải

Sử dụng phương trình 3.25 và phương trình 3.26:

$$a = \frac{46,5 - [(1,500 \times 83,6)/5}{0,850 - 2,250/5} = 53,8$$

$$b = 16,7 - (53,7 \times 0,300) = 0,6$$

Phương trình tuyến tính sẽ là:

$$y = 53,8x + 0,6$$

Nồng độ B12 trong mẫu là:

$$15,4 = 53,8x + 0,6$$

$$x = 0,275 \text{ mg/L}$$

http://tieulun.hopto.org

3.8. HỆ SỐ TƯƠNG QUAN

Hệ số tương quan được sử dụng khi phép đo tương quan giữa hai biến. Hệ số tương quan Pearson là một trong những hệ số được sử dụng phổ biến nhất và được xác định bằng công thức:

$$r = \sum \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n s_x s_y} \tag{3.28}$$

r – hệ số tương quan, n – số lần quan sát, s_x – độ lệch chuẩn của x, s_y – độ lệch chuẩn của y, x_i, y_i là giá trị riêng biệt của các biến x và y và $\bar{x}$ và $\bar{y}$ là giá trị trung bình của chúng.

r có thể được tính bằng phương trình đơn giản hơn đưa ra dưới đây:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^{\,2} - n\bar{x}^2)(\sum y_i^{\,2} - n\bar{y}^2)}}$$

$$= \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n\sum x_i^{\,2} - (\sum x_i)^2][n\sum y_i^{\,2} - (\sum y_i)^2]}} \tag{3.29}$$

Giá trị cực đại của $r = 1$, khi điều này xảy ra, có nghĩa là sự tương quan chính xác giữa hai biến. Khi r = zero, có sự độc lập hoàn toàn giữa hai biến. Khi r = -1, hệ số tương quan âm nghĩa là sự phụ thuộc đối nghịch nhau giữa hai biến.

Ví dụ 3.15

Tính hệ số tương quan từ các số liệu trong ví dụ 3.12.

Giải

Tính: $\sum x_i^{\,2} = 903{,}2$; $\sum y_i^{\,2} = 855{,}2$; $\bar{x} = 12{,}0$; $\bar{y} = 11{,}7$ và $\sum x_i y_i = 878{,}5$

Thay vào phương trình (3.29):

$$r = \frac{878{,}5 - (6)(12{,}0)(11{,}7)}{\sqrt{[903{,}2 - (6)(12{,}0)^2][(855{,}2 - (6)(11{,}7)^2]}} = 0{,}99$$

Hệ số tương quan có thể sử dụng để đánh giá sự xây dựng đường chuẩn. Nếu $0{,}90 < r < 0{,}95$: đường chuẩn tương đối tốt; $0{,}95 < r < 0{,}99$, đường chuẩn tốt; $r > 0{,}99$ đường chuẩn rất tốt.

http://tieulun.hopto.org

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

3.1. Có bao nhiêu chữ số có nghĩa trong các số sau đây:

(a) 1,9030, (b) 0,03910, (c) $1,40.10^4$

3.2. Làm tròn các số sau đây:

(a) 1,2367 tới 4 chữ số có nghĩa

(b) 1,2384 tới 4 chữ số có nghĩa

(c) 0,1352 tới 3 chữ số có nghĩa

(d) 2,051 tới hai chữ số có nghĩa

(e) 2,005 tới 3 chữ số có nghĩa.

3.3. Giải thích sự khác nhau giữa sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

3.4. Xác định sự không chắc chắn phần trăm tương đối và tuyệt đối của sự mở rộng sai số sau:

a) [12,41 (±0,09) ÷ 4,16 (±0,01)] × 7,0682 (± 0,0004) = ?

b) [3,26 (±0,10) × 8,47(±0,05)] – 0,18 (±0,06) = ?

c) 6,843 (±0,008) × 10^{-4} ÷ [2,09 (±0,04) – 1,63 (±0,01)] = ?

d) $\sqrt{3,24 \pm 0,08 = ?}$

e) $(3,24 \pm 0,08)^4 = ?$

f) log(3,24 ±0,08) = ?

g) $10^{3,24 \pm 0,08} = ?$

3.5. Ta có 37,0 (±0,5) phần trăm khối lượng của dung dịch HCl với tỷ khối là 1,18 (±0,01) g/mL. Để điều chế dung dịch HCl 0,050 mol HCl thì đòi hỏi 4,18 mL dung dịch ban đầu. Nếu như sự không chắc chắn có thể chấp nhận trong 0,050 mol là ± 0,2% thì sự không chắc chắn tuyệt đối lớn bằng bao nhiêu trong 4,8 mL ?

3.6. Cho dãy số liệu: 116,0, 97,9, 114,2, 106,8 và 108,3. Xác định giá trị trung bình, vùng độ lệch chuẩn và khoảng tin cậy 90% đối với giá trị trung bình. Sử dụng Q test để xét giá trị 97,9 có phải là giá trị ngờ hay không ?

3.7. Phân tích mẫu soda bằng phương pháp chuẩn độ với axit HCl. Phân tích được tiến hành lặp lại ba lần trên cùng một mẫu và thu được các kết quả như sau: 93,50 93,58 và 93,43% Na_2CO_3. Hãy cho biết kết quả thu được với độ tin cậy 95% rơi vào vùng của giá trị thực.

http://tieulun.hopto.org

3.8. Bạn đang phát triển quy trình phân tích để xác định lượng vết Cu trong mẫu sinh học bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Để xác nhận phương pháp, bạn sử dụng mẫu chuẩn sinh học quốc gia (NBS) để phân tích theo quy trình của bạn. Với năm lần phân tích lặp lại, kết quả trung bình tìm được là 10,8 ppm với độ lệch chuẩn là ± 0,7 ppm. Giá trị chuẩn công bố là 11,7 ppm. Phương pháp của bạn có cho giá trị chính xác thống kê ở 95% độ tin cậy ?

3.9. Phương pháp phân tích trọng lượng mới để xác định Fe (III) trong đó Fe(III) được kết tủa ở dạng tinh thể với hợp chất hữu cơ của Boron. Độ chính xác của phương pháp được kiểm tra bằng cách phân tích Fe trong mẫu quặng và so sánh với kết quả khi sử dụng phương pháp kết tủa tiêu chuẩn với amonia và cân Fe_2O_3. Kết quả báo cáo theo % Fe đối với mỗi phân tích đưa ra như sau:

Phương pháp thử nghiệm	Phương pháp tham khảo
20,1 %	18,89 %
20,5	19,20
18,65	19,00
19,25	19,70
19,40	19,40
19,99	

Hãy xác định sự khác nhau thống kê trong các kết quả của hai phương pháp phân tích.

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

Chương 4
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

Mục tiêu chương 4

- *Hiểu rõ được cơ sở và các quá trình phân tích trọng lượng*
- *Nắm được các ảnh hưởng đến kết tủa của chất phân tích*
- *Nắm được các phương pháp tính kết quả trong phân tích trọng lượng*
- *Trình bày được những áp dụng của phương pháp phân tích trọng lượng trong phân tích môi trường.*

4.1. GIỚI THIỆU

Phương pháp phân tích trọng lượng dựa trên phép đo trọng lượng của chất phân tích hoặc một hợp chất chứa trong mẫu. Trong phân tích môi trường, phân tích trọng lượng được áp dụng để xác định ion Ca^{2+} dưới dạng CaO sau khi nung kết tủa CaC_2O_4 ở nhiệt độ thích hợp, xác định Fe^{3+} và Cr^{3+} trong nước thải xi mạ, xác định các loại chất rắn trong nước thải và nước tự nhiên…

Có hai kỹ thuật chính sử dụng trong phân tích trọng lượng:

1. Phương pháp kết tủa – dựa trên sự phân tách kết tủa không tan của hợp chất đã biết. Kết tủa được lọc, rửa và làm sạch (nếu thấy cần thiết) và cân.

Ví dụ, canxi có thể xác định bằng phương pháp trọng lượng bằng kết tủa canxi oxalat và nung thành oxit.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \qquad (4.1)$$

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO_2 + CO \qquad (4.2)$$

2. Phương pháp bay hơi – chất phân tích hoặc sản phẩm phân hủy của nó được bay hơi sau đó thu lại và cân, hoặc khối lượng của sản phẩm bay hơi được xác định một cách gián tiếp bởi khối lượng bị mất của mẫu.

Ví dụ, nước có thể được tách từ hầu hết các hợp chất hữu cơ bằng cách nung, sau đó lượng nước tách ra được hấp thụ trên một số các chất làm khô bất kỳ. Trọng lượng của nước thoát ra được tính từ khối lượng tăng lên của chất hấp thụ.

http://tieulun.hopto.org

Các bước thực hiện trong phân tích trọng lượng:

1. Chuẩn bị dung dịch
2. Kết tủa
3. Đun nóng
4. Lọc
5. Rửa
6. Làm khô hoặc nung
7. Cân
8. Tính kết quả

4.2. HỆ SỐ HỢP THỨC CỦA PHẢN ỨNG KẾT TỦA

Công thức hóa học sau khi cân bằng cho tỷ lệ theo nồng độ mol của vật chất được sinh ra hay bị tiêu thụ trong phản ứng hóa học.

Ví dụ phản ứng:

$$2NaI(aq) + Pb(NO_3)_2\,(aq) \rightleftharpoons PbI_2(s) + 2NaNO_3(aq) \qquad (4.3)$$

Theo phản ứng trên nếu như khối lượng của một chất bất kỳ được biết ta có thể dễ dàng tính các chất khác trong phản ứng.

Ví dụ 4.1

Cũng theo phản ứng trên, hãy cho biết cần bao nhiêu gam $Pb(NO_3)_2$ để biến đổi 1,0 gam NaI thành PbI_2?

Giải

Cho biết MW của $Pb(NO_3)_2$ = 331,2 g

NaI = 149,9 g

Phương pháp tính và kết quả được minh họa dưới đây:

$$1{,}0g_{NaI} \times \frac{1mol_{NaI}}{149{,}9g_{NaI}} \times \frac{1mol_{Pb(NO_3)_2}}{2mol_{NaI}} \times \frac{331{,}2g_{Pb(NO_3)_2}}{mol_{Pb(NO_3)_2}} = 1{,}1gPb(NO_3)_2 \qquad (4.4)$$

4.3. TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

Tính trọng lượng là sự mở rộng đơn giản trong tính tỷ lệ hệ số hợp thức.

Hệ số hợp thức thường dựa trên lượng (theo mol) của chất phân tích theo khối lượng thực.

http://tieulun.hopto.org

Hệ số trọng lượng = GF:

$$GF = \frac{\text{Mol của chất phân tích theo dạng cân} \times \text{MW của chất phân tích}}{\text{Trọng lượng công thức theo dạng cân}} \quad (4.5)$$

Các bước phân tích được thực hiện như sau:

- Cân khối lượng mẫu
- Chuyển mẫu thành dạng đo (dạng kết tủa tinh khiết)
- Nếu dạng đo là chất phân tích thì:

% chất phân tích = (trọng lượng chất phân tích/trọng lượng mẫu) × 100.

Ví dụ 4.2

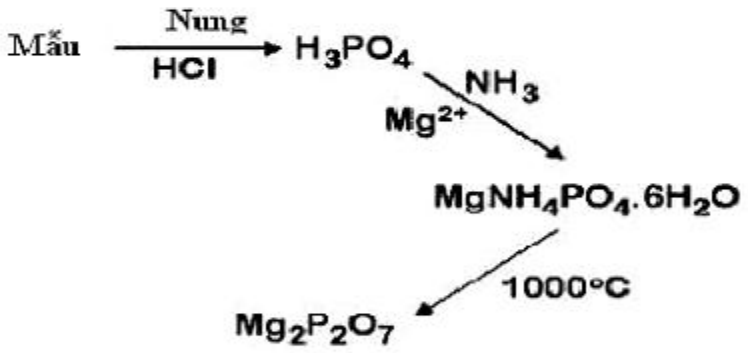
Xác định phosphat trong mẫu hữu cơ

Bước 1:

Cân một lượng mẫu, ví dụ cân 0,352 g mẫu

Bước 2:

Biến đổi thành dạng tinh khiết, dạng đo, hòa tan mẫu sau đó chuyển mẫu thành $Mg_2P_2O_7$:



Bước 3:

Thu được trọng lượng chính xác

Quá trình thực hiện bao gồm mẫu để trong bình hút ẩm, để nguội, cân mẫu, để lại bình hút ẩm (desicator). Lặp lại nhiều lần khi trọng lượng không đổi.

Bước 4:

Tính kết quả

Trọng lượng công thức của P = 30,97 g

$Mg_2P_2O_7$ = 222,6 g

http://tieulun.hopto.org

Hệ số khối lượng GF sẽ bằng:

$$GF = \frac{\text{Mol của P trong } Mg_2P_2O_7 \times \text{MW của P}}{\text{MW của } Mg_2P_2O_7} = 0{,}2783$$

Như vậy là P có mặt tới 27,83 của tổng trọng lượng.

Phần trăm P:

$$\%\,P = \frac{\text{g } Mg_2P_2O_7 \times 0{,}2783 \text{ g P/g } Mg_2P_2O_7}{\text{Gam của mẫu}} \times 100 = 17{,}1\ \%\ P$$

4.4. TÍNH CHẤT CỦA KẾT TỦA

Để thu được kết quả tốt, cần phải tạo ra một kết tủa tinh khiết và hiệu suất kết tủa cao. Những điều kiện cần phải có đối với một kết tủa:

- Có độ tan thấp
- Dễ dàng lọc
- Trơ với nước, không khí

Khi tạo kết tủa của một số chất thường khó lọc đó là các chất keo lơ lửng, có kích thước từ $10^{-6} - 10^{-4}$ mm, không bị lắng. Ngược lại, kết tủa dưới dạng tinh thể có thể lọc, có kích thước từ 10^{-1} đến 10 mm. Kết tủa tinh thể thường tinh khiết hơn kết tủa dạng keo.

4.4.1. Kích thước hạt và khả năng lọc

Có một đại lượng được sử dụng để kiểm soát kích thước hạt khi thêm tác nhân, đó là đại lượng quá bão hòa tương đối:

$$RSS = \frac{Q - S}{Q} \qquad (4.6)$$

Q = nồng độ của chất tan ban đầu

S = nồng độ lúc cân bằng của chất tan

RSS có thể sử dụng để định lượng, kiểm soát dạng kết tủa tạo thành:

- Nếu RSS lớn, kết tủa có khuynh hướng tạo keo
- Nếu RSS nhỏ, có khuynh hướng kết tủa tinh thể

Như vậy là cần phải giữ RSS nhỏ bằng cách:

1. Sử dụng dung dịch và tác nhân loãng

http://tieulun.hopto.org

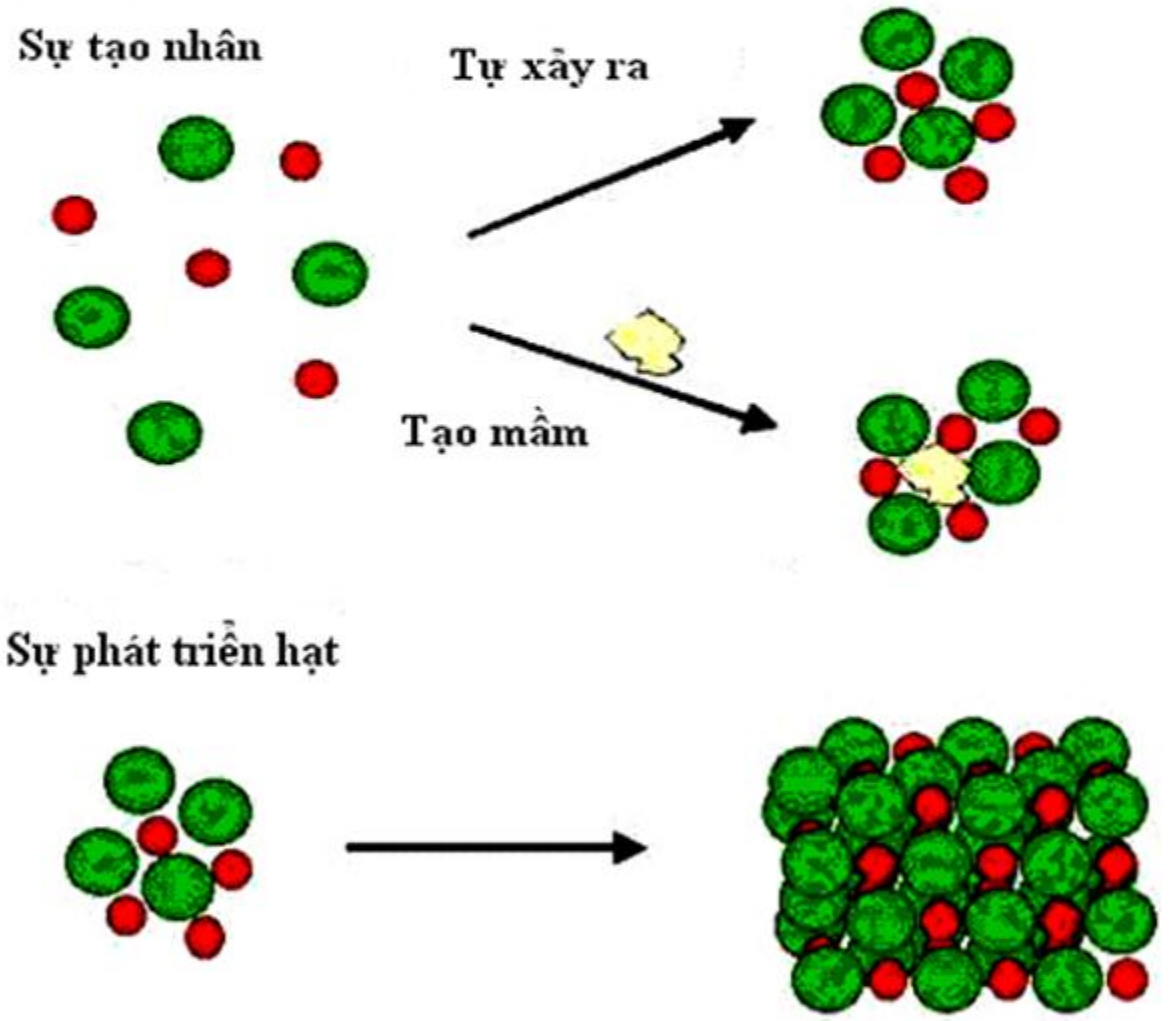
2. Thêm tác nhân kết tủa chậm
3. Khuấy dung dịch
4. Đun nóng dung dịch

4.4.2. Quá trình tạo nhân

Trong quá trình kết tủa có hai cơ chế cạnh tranh nhau là quá trình tạo nhân và quá trình phát triển hạt, trong đó, quá trình tạo nhân là quan trọng nhất. Quá trình tạo nhân có thể xảy ra tự phát hoặc kích thích (hình 4.1). Quá trình tự phát là sự kết hợp giữa các ion, hoặc phân tử để kết tủa. Quá trình kích thích chỉ xảy ra khi có mầm để tạo kết tủa như hạt bụi, mảnh vỡ thủy tinh hoặc một tinh thể kết tủa.

4.4.3. Quá trình phát triển hạt

Đây là quá trình phát triển ba hướng của nhân thành một tinh thể lớn.



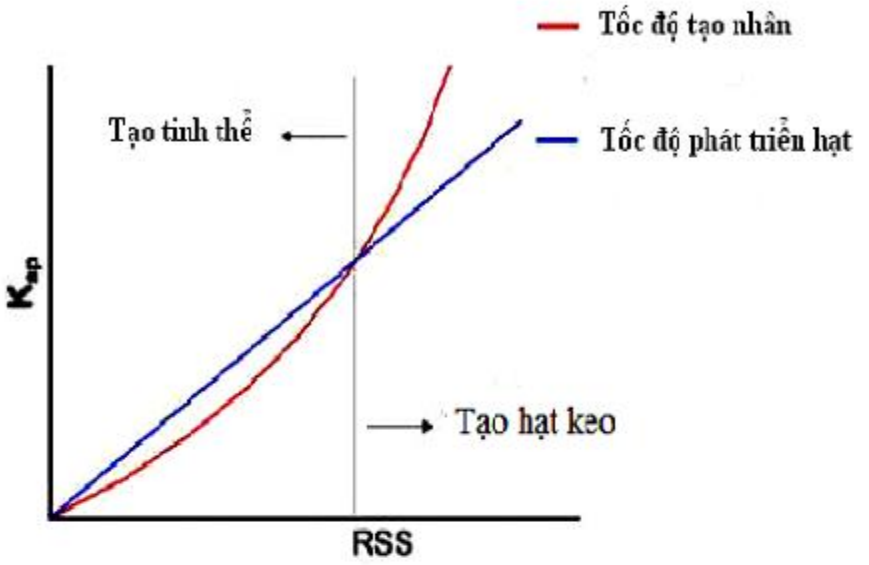
Hình 4.1. Cơ chế tạo kết tủa

Hai quá trình phát triển nhân và tăng trưởng hạt cạnh tranh với nhau, mặc dù để tạo kết tủa ban đầu phải có sự tạo nhân.

Để thu được kết tủa có khả năng lọc tốt cần quá trình phát triển hạt chiếm ưu thế. Quá bão hòa tương đối RSS liên quan đến kết tủa tạo nhân hoặc phát triển hạt như sau:

http://tieulun.hopto.org

Nếu giá trị RSS lớn, quá trình tạo nhân chiếm ưu thế và các hạt keo có khuynh hướng tạo thành. Ngược lại nếu RSS nhỏ, quá trình phát triển hạt chiếm ưu thế dẫn đến kết tủa tinh thể (hình 4.2). Do vậy, mục đích để thu được kết tủa tinh thể phải hạn chế RSS tới giá trị nhỏ nhất.



Hình 4.2. *Sự phụ thuộc của K_{sp} vào RSS*

Để giảm giá trị RSS có thể thực hiện bằng cách:

- Tăng độ tan, S, bằng cách tăng nhiệt độ dung dịch hoặc kiểm soát pH.

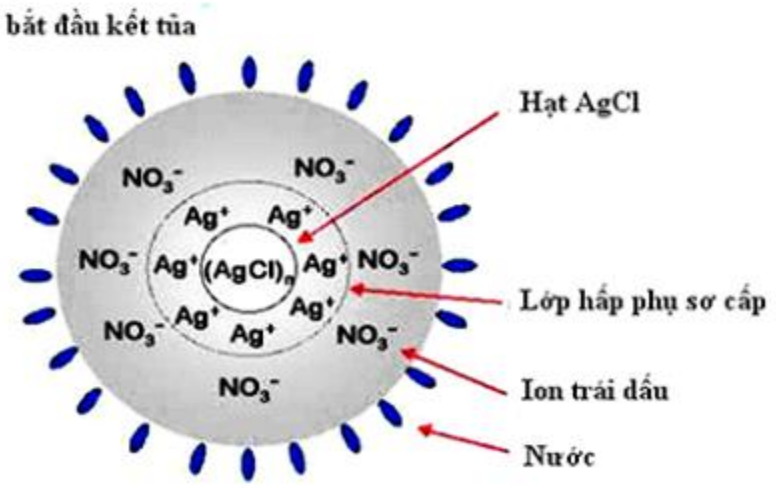
- Giảm nồng độ Q bằng cách sử dụng dung dịch loãng; thêm từ từ tác nhân kết tủa; khuấy dung dịch kết tủa.

4.5. KẾT TỦA DẠNG KEO

Ví dụ sau đây tạo kết tủa keo điển hình:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightleftharpoons AgCl(s) + NaNO_3(aq) \qquad (4.7)$$

NaCl là tác nhân kết tủa. Khi kết tủa, AgCl có khuynh hướng tạo thành kết tủa keo vô định hình (hình 4.3).



Hình 4.3. *Kết tủa AgCl*

http://tieulun.hopto.org

4.5.1. Giai đoạn kết tủa

Ban đầu có rất ít ion Cl^- tự do trong dung dịch, do còn một lượng dư ion Ag^+. Lớp ngoài cùng của kết tủa chứa ion Ag^+ và Cl^- có khả năng hấp dẫn thêm ion Ag^+ khác hấp phụ vào bề mặt, tạo thành lớp hấp phụ sơ cấp.

Khi ion Cl^- không còn nữa, ion NO_3^- bị hấp dẫn lên bề mặt của lớp bởi lực hút tĩnh điện. Các hạt keo trong dung dịch mang điện tích âm và hấp dẫn các phân tử nước chuyển động theo các hạt keo.

Khi nồng độ ion Ag^+ cao dẫn đến điện tích trên bề mặt kết tủa sẽ lớn. Kết quả là kết tủa sẽ lớn hơn so với khi kết tủa dung dịch có nồng độ Ag^+ thấp. Ion trái dấu (NO_3^-) sẽ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hình thành kết tủa.

Khi nồng độ ion Ag^+ và nồng độ ion trái dấu lớn, kết tủa có khuynh hướng tạo hạt keo bền.

Để thu được kết tủa tốt cần phải nắm được hai quá trình cạnh tranh nhau của kết tủa keo là keo tụ và pepti hóa:

- Keo tụ là quá trình các hạt keo tập hợp lại với nhau để tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn.

- Pepti hóa là quá trình các hạt keo tách rời ra nhau để trở thành trạng thái phân tán.

Hai quá trình này có thể thực hiện bằng cách đun nóng và thêm chất điện ly vào trong dung dịch. Khi đun nóng, cần kết hợp khuấy để làm giảm sự hấp phụ các ion hoặc phần tử khác lên bề mặt kết tủa keo. Mặt khác, cũng làm giảm lớp ion trái dấu tạo điều kiện cho các hạt keo tới gần nhau dễ dàng hơn.

Bổ sung chất điện ly nhằm mục đích trung hòa điện tích của hạt keo và làm cho kết tủa có cấu trúc nhỏ hơn. Phân tích bằng phương pháp kết tủa khi kết tủa ở dạng keo, cần phải rửa kết tủa nhiều lần để loại trừ các ion trái dấu bám trên bề mặt hoặc các tạp chất bị bẫy trên hạt keo do sự pepti hóa

4.5.2. Xử lý kết tủa keo

- Sử dụng chất điện ly bay hơi

Muối dễ bay hơi có thể sử dụng để rửa kết tủa. Mục đích là để thay thế ion trái dấu ít bay hơi trên bề mặt kết tủa sau đó nung nóng để loại chất điện ly bay hơi.

Ví dụ rửa kết tủa AgCl bằng HCl. Sau đó sấy khô kết tủa ở 110^0C để khử HCl.

http://tieulun.hopto.org

• Ninh và làm già mẫu

- Ninh là đun dung dịch trong thời gian một giờ sau khi kết tủa tạo thành. Quá trình ninh mẫu có thể khử sự liên kết yếu với nước.

- Làm già là để im dung dịch qua đêm, không đun nóng. Quá trình này cho phép các chất nhiễm bẩn đi ra khỏi kết tủa.

Cả hai quá trình ninh và làm già mẫu làm cho kết tủa đậm đặc lại, dễ lọc.

4.5.3. Kết tủa tinh thể

Khi kết tủa ở dạng tinh thể, quá trình phân tích trở nên dễ dàng hơn như dễ lọc, làm sạch. Tuy nhiên phải chú ý kiểm soát toàn bộ quá trình kết tủa. Nói chung, để đạt được kết tủa tốt, cần phải kết tủa với tốc độ chậm như kết tủa trong dung dịch ấm, dung dịch loãng, sau đó có thể đun nóng một thời gian mà không cần khuấy.

4.6. ĐỒNG KẾT TỦA

Đồng kết tủa là các hợp chất tan khác kết tủa đồng thời với kết tủa của chất phân tích. Nguyên nhân dẫn đến sự đồng kết tủa:

- Hấp phụ bề mặt
- Bám dính
- Tạo thành tinh thể trộn lẫn
- Bẫy cơ học

4.6.1. Hấp phụ bề mặt

Trên bề mặt kết tủa chứa các ion hấp phụ sơ cấp ban đầu, do vậy các ion trái dấu cũng sẽ có mặt. Ví dụ, kết tủa AgCl luôn chứa ion NO_3^-. Hấp phụ bề mặt thường xảy ra đối với cả kết tủa keo và kết tủa tinh thể. Do hấp phụ bề mặt, nên kết quả phân tích thường có giá trị cao hơn so với giá trị thực. Để khắc phục hấp phụ bề mặt cần phải rửa kết tủa hoặc sử dụng chất điện ly bay hơi. Kết tủa lại cũng có thể được thực hiện để loại trừ ion hấp phụ bề mặt. Kết tủa được hòa tan và kết tủa lại lần thứ hai. Quá trình kết tủa lặp có thể làm cho kết tủa tinh khiết hơn.

4.6.2. Tạo thành tinh thể trộn lẫn

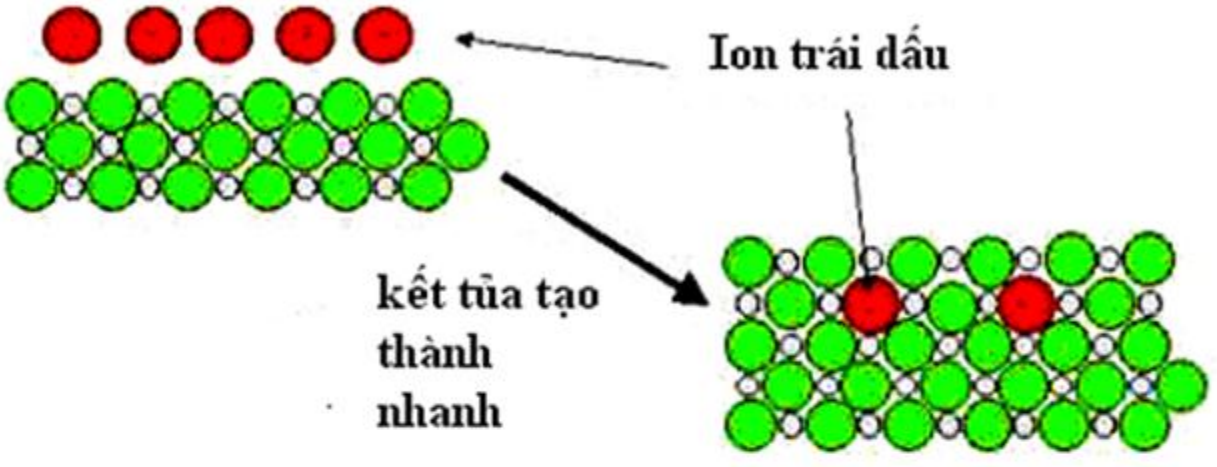
Khi có hiện tương này xảy ra sẽ gây khó khăn lớn cho người phân tích. Phương pháp tốt nhất để tránh hiện tượng tạo tinh thể trộn lẫn là loại bỏ chất ảnh hưởng trước khi kết tủa.

http://tieulun.hopto.org

4.6.3. Bám dính và bẫy cơ học

Bám dính

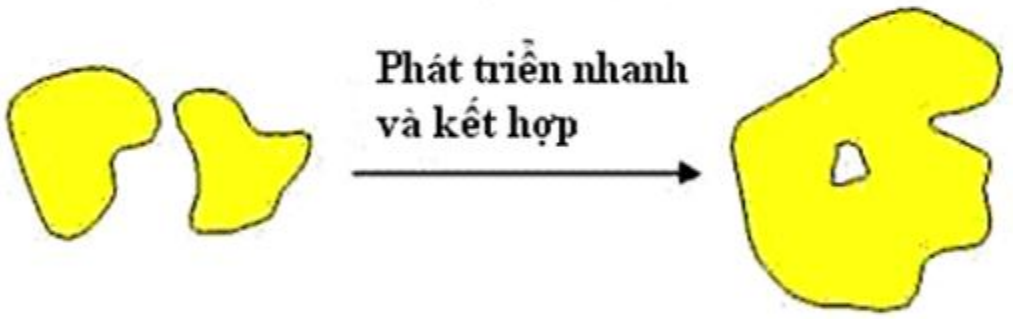
Nếu tinh thể phát triển quá nhanh, một số ion trái dấu không có thời gian thoát ra khỏi bề mặt (hình 4.4).



Hình 4.4. *Sự bám dính*

Bẫy cơ học

Khi kết tủa phát triển nhanh sẽ tạo ra một túi bọc dung dịch. Sau đó dung môi có thể ra khỏi túi bọc do bay hơi còn chất ô nhiễm bị giữ lại (hình 4.5).



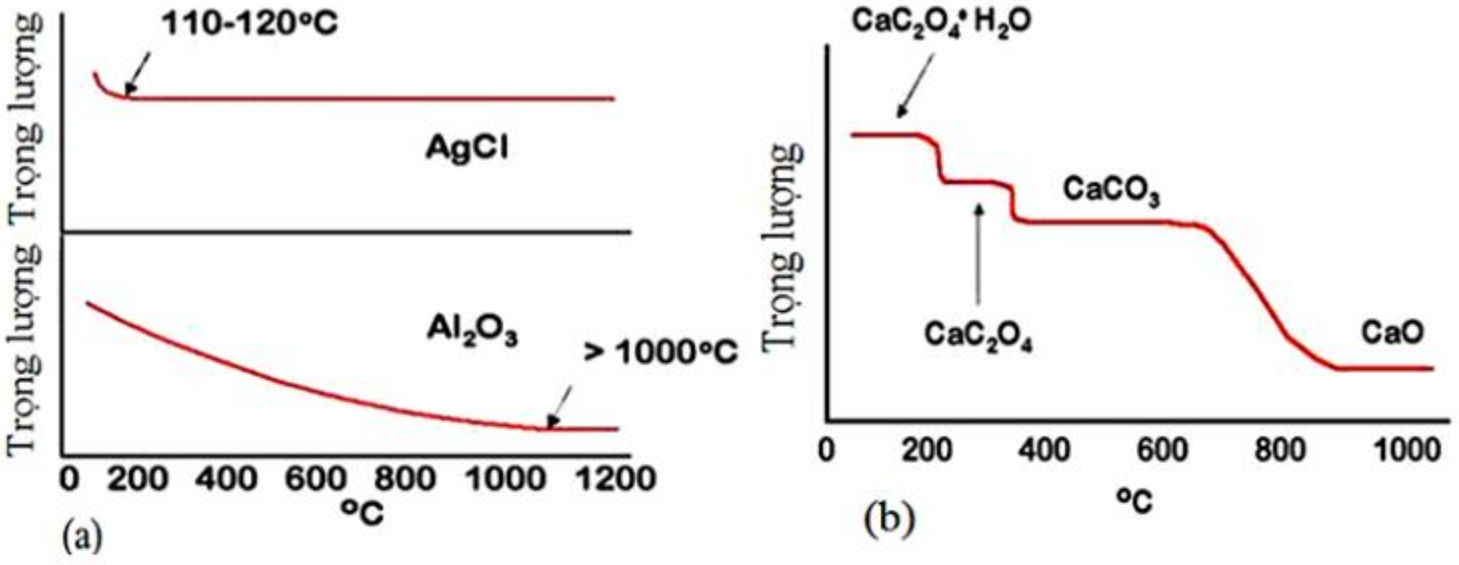
Hình 4.5. *Quá trình tạo kết tủa với bẫy cơ học*

Để khắc phục hiện tượng bám dính và bẫy cơ học, cách tốt nhất là sử dụng dung dịch kết tủa loãng, ấm. Trong quá trình kết tủa để loại bỏ các ion lạ và phá vỡ túi bọc, phương pháp đun mẫu và làm già kết tủa cũng có thể được áp dụng.

4.7. LÀM KHÔ KẾT TỦA

Sau khi lọc kết tủa, kết tủa phải được làm khô đến trọng lượng không đổi. Làm khô để khử dung môi, và các hợp chất dễ bay hơi. Trong một số trường hợp, kết tủa được nung tới điểm nhiệt độ phân hủy thành hợp chất bền để cân. Sự cân bằng nhiệt có thể được sử dụng để tối ưu hóa thời gian và nhiệt độ làm khô (hình 4.6a và 4.6b).

http://tieulun.hopto.org



Hình 4.6 (a) (b). *Quá trình làm khô kết tủa*

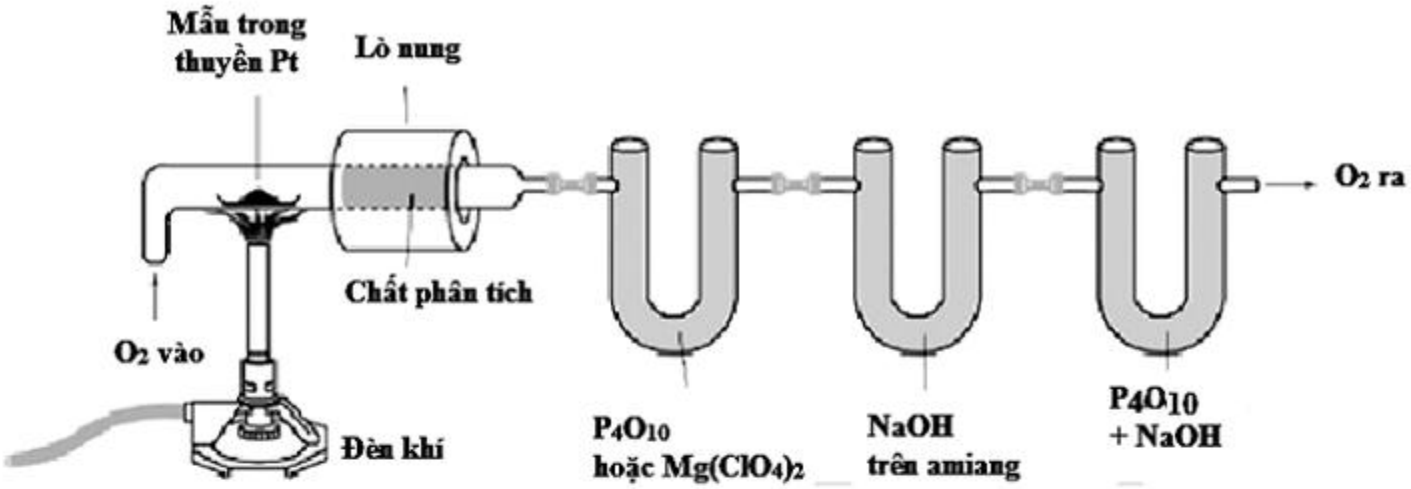
4.8. ƯU, NHƯỢC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KẾT TỦA

- Thời gian thực hiện thường kéo dài
- Sử dụng ít thiết bị phân tích
- Không cần phải định chuẩn. Kết quả phân tích dựa trên khối lượng công thức
- Có độ chính xác từ 1 đến 2 phần nghìn
- Độ nhạy nên lớn hơn 1%, dưới độ nhạy này có thể gặp vấn đề với độ tan
- Không đặc trưng nhưng có thể tạo ra tính chọn lọc phù hợp được

4.9. PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG BẰNG KỸ THUẬT ĐỐT CHÁY

Một dạng quan trọng của phân tích trọng lượng là phân tích đốt cháy để xác định C và H trong các hợp chất hữu cơ được đốt trong khí quyển dư oxy (hình 4.7). Các thiết bị hiện đại sử dụng là độ dẫn nhiệt và hấp thụ hồng ngoại, phổ ngọn lửa (cho lưu huỳnh) và đo culong (cho các halogen) để xác định các sản phẩm.

http://tieulun.hopto.org



Hình 4.7. *Dụng cụ phân tích C và H bằng phương pháp trọng lượng*

Trong phân tích trọng lượng đốt cháy, từng phần sản phẩm đốt cháy đi qua chất xúc tác như Pt, CuO, PbO_2 hoặc MnO_2 ở nhiệt độ thích hợp để oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O. Các sản phẩm đốt cháy cho qua trực tiếp vào bình chứa P_4O_{10} (pentoxit phosphorous) để hấp thụ nước và tiếp theo là bình chứa Ascarit (NaOH trên amiang hoặc silica được phủ NaOH) để hấp thụ CO_2. Sự tăng trọng lượng của mỗi bình cho biết lượng H và C có mặt trong mẫu.

Ví dụ 4.3

Cân 5,714 mg hợp chất hữu cơ và tiến hành đốt cháy thì sinh ra 14,414 mg CO_2 và 2,529 mg H_2O. Tính phần trăm khối lượng của C và H trong mẫu

Giải

Một mol CO_2 chứa 1 mol C, do vậy,

Số mol của C trong mẫu = số mol của CO_2 sinh ra:

$$= \frac{14{,}414.10^{-3}\, gCO_2}{44{,}010 g/molCO_2} = 3{,}275.10^{-4}\, mol$$

Trọng lượng của C trong mẫu = (3,275.10^{-4} mol C)(12,0107 g/mol C) = 3,934 mg.

$$\%C = \frac{3{,}934 mgC}{5{,}714 mg} \times 100 = 68{,}84\%$$

Một mol H_2O chứa 2 mol H, do vậy:

Số mol H trong mẫu = 2(số mol của H_2O sinh ra):

$$= 2\left(\frac{2{,}529.10^{-3}\, gH_2O}{18{,}015 g/molH_2O}\right) = 2{,}808.10^{-4}\, mol$$

http://tieulun.hopto.org

Trọng lượng của H trong mẫu = (2,808.10^{-4} H)(1,0079 g/mol H) = 2,830.10^{-4} g

$$\%H = \frac{0,2830}{5,714} \times 100 = 4,95\%$$

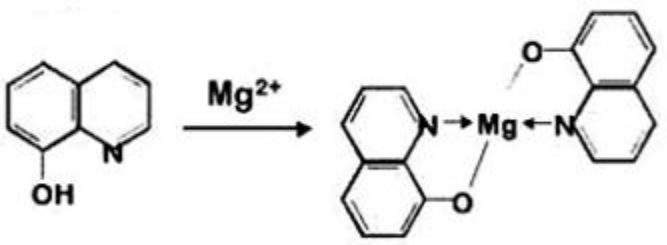
4.10. CÁC TÁC NHÂN KẾT TỦA VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ SỬ DỤNG TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

Các hợp chất vô cơ và hữu cơ có thể kết tủa các anion và cation thành các nhóm. Trong điều kiện thích hợp có thể kết tủa đơn chất phân tích. Một số tác nhân vô cơ được sử dụng trong phương pháp phân tích kết tủa đưa ra trong bảng 4.1.

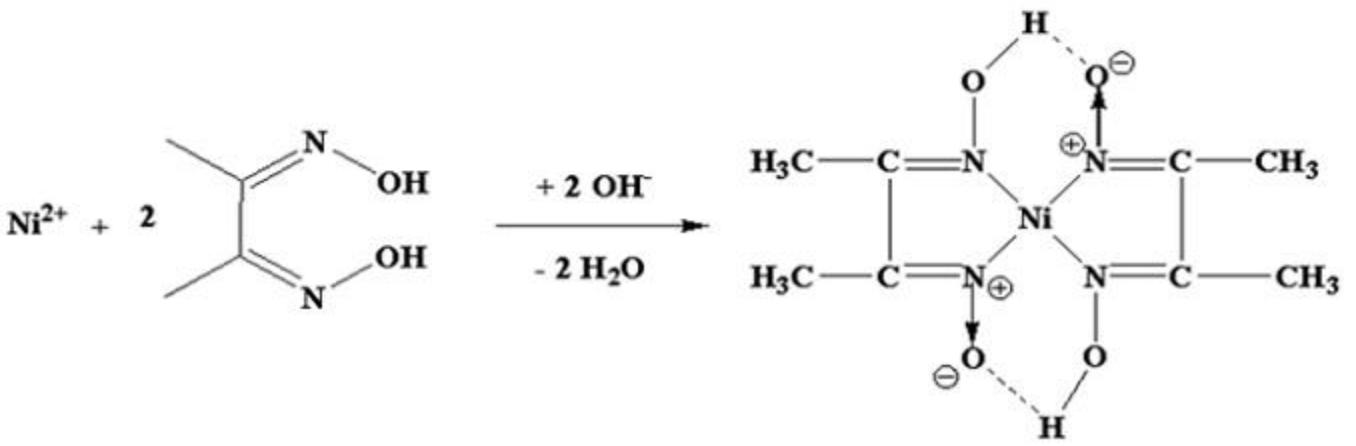
Bảng 4.1. *Một số tác nhân vô cơ sử dụng trong phương pháp kết tủa*

Tác nhân	**Chất phân tích (dạng kết tủa)**
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2)
$(NH_4)_2S$	Hg, (HgS), Co (Co_3S_4)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
HNO_3	Sn (SnO_2)
BaCl	SO_4^{2-} ($BaSO_4$)

Các tác nhân hữu cơ sử dụng trong phương pháp kết tủa có tính chọn lọc, ví dụ 8-hydroxyquinoline có thể phản ứng với 20 cation kim loại ở pH khác nhau:



Dimethylglyoxime (DMG) là một tác nhân rất chọn lọc để kết tủa Ni:



http://tieulun.hopto.org

4.11. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG TRONG MÔI TRƯỜNG

Chất rắn là các chất lơ lửng hoặc các chất hòa tan trong nước và nước thải. Chất rắn được chia thành các phần khác nhau và nồng độ của chúng cung cấp thông tin về tính chất của nước thải và kiểm soát các quá trình xử lý

Tổng chất rắn (TS) là tổng chất rắn lơ lửng (TSS) và tổng chất rắn hòa tan (TDS). Mỗi một phần của chất rắn lơ lửng và chất rắn hòa tan có thể chia thành các phần bay hơi hoặc phần cố định. Chất rắn tổng là các chất còn lại trong cốc bay hơi sau khi làm khô nó tối thiểu là một giờ hoặc qua đêm trong lò nung từ 103 ^{0}C – 105 ^{0}C và được xác định bằng công thức:

$$\text{mg TS/L} = \frac{(\text{A-B}) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu, ml}} \qquad (4.8)$$

Trong đó: A = trọng lượng của cặn khô + trọng lượng của cốc, mg

B = trọng lượng của cốc, mg

1000 = chuyển đổi 1000 ml/L

Tổng chất rắn lơ lửng (TSS) là những chất cặn không có khả năng lọc. TSS là một tham số quan trọng đối với nước và nước thải và là một trong những tiêu chuẩn xử lý nước. Tiêu chuẩn TSS đối với nước thải sau khi xử lý sơ cấp và thứ cấp thường là 30 và 12 mg/L tương ứng. TSS được xác định bằng cách lọc mẫu đã được trộn đều qua giấy lọc có kích thước lỗ bằng 0,2 µm cặn giữ lại trên giấy lọc được làm khô trong lò nung trong thời gian ít nhất là 1 giờ ở 103 ^{0}C đến 105 ^{0}C cho đến khi khối lượng không đổi. TSS được xác định bằng công thức:

$$\text{mg TSS} = \frac{(\text{C} - \text{D}) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu, mL}} \qquad (4.9)$$

Trong đó C = trọng lượng của giấy lọc và cốc nung + cặn khô, mg

D = trọng lượng của giấy lọc và cốc nung, mg

Tổng chất rắn hòa tan (TDS) là cặn có khả năng lọc. Tổng chất rắn hòa tan trong nước thải thô nằm trong vùng từ 250 – 850 mg/L.

TDS được xác định như sau: mẫu sau khi được trộn đều, lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh có kích thước lỗ bằng 2,0 µm, dịch lọc được bay hơi trong thời gian ít nhất là 1 giờ trong lò nung ở 180 ± 2^{0}C. Trọng

http://tieulun.hopto.org

lượng tăng lên của cốc nung là trọng lượng của TDS được xác định bằng công thức:

$$\text{mg/TDS/L} = \frac{(E - F) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu, ml}} \qquad (4.10)$$

Trong đó E = trọng lượng cặn khô + cốc nung, mg

F = trọng lượng cốc, mg

Chất rắn bay hơi và chất rắn cố định – cặn từ TS, TSS hoặc TDS được nung ở 550 ^{0}C. Trọng lượng bị mất sau khi nung được gọi là chất rắn bay hơi. Ngược lại, chất rắn còn lại là chất rắn cố định, chất rắn lơ lửng hoặc chất rắn hòa tan. Phần chất rắn bay hơi và chất rắn cố định được xác định bằng công thức:

$$\text{mg chất rắn bay hơi/L} = \frac{(G - H) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu, ml}} \qquad (4.11)$$

$$\text{mg chất rắn cố định/L} = \frac{(H - I) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu , mL}} \qquad (4.12)$$

Trong đó:

G = trọng lượng của cặn + trọng lượng cốc trước khi nung, mg

H = trọng lượng cặn + cốc nung hoặc phin lọc sau khi nung, mg

I = trọng lượng cốc hoặc phin lọc, mg

Xác định phần bay hơi của chất rắn thuận tiện để kiểm soát hoạt động của nhà máy xử lý nước thải bởi vì nó cho kết quả thô của lượng chất hữu cơ trong phần chất rắn của nước thải, bùn hoạt tính và trong chất thải công nghiệp.

Xác định chất rắn bay hơi và chất rắn cố định không phân biệt độ chính xác giữa chất hữu cơ và vô cơ bởi vì mất khi nung không xác nhận chỉ có hợp chất hữu cơ mà một số hợp chất muối vô cơ cũng bị phân hủy. Xác định các chất hữu cơ có thể được tiến hành bằng kiểm tra nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), nhu cầu oxy hóa học (COD) và tổng carbon hữu cơ (TOC).

http://tieulun.hopto.org

Chất rắn có khả năng lắng là những vật liệu lơ lửng có khả năng lắng trong một thời gian xác định.Chất rắn lắng được biểu diễn có thể là mL/L hoặc mg/L. Phương pháp thể tích để xác định chất rắn có khả năng lắng như sau:

Cho nước thải vào ống đong hình trụ có các vạch chia thể tích. Sau khi hỗn hợp được trộn đều, để yên trong thời gian 45 phút. Dùng đũa thủy tinh đầu bọc cao su đảo nhẹ quanh thành ống sau đó lại để yên thêm 15 phút nữa. Ghi thể tích chất rắn lắng theo mL/L.

Thí nghiệm khác để xác định chất rắn có khả năng lắng là phương pháp trọng lượng. Đầu tiên, xác định tổng chất rắn lơ lửng như đã giới thiệu ở trên. Sau đó, xác định chất rắn lơ lửng không có khả năng lắng từ dung dịch của cùng một mẫu đã được để lắng trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo xác định TSS (mg/L) của dịch lỏng thu được kết quả tổng chất rắn không có khả năng lắng. Chất rắn có khả năng lắng được xác định bằng công thức:

$$\textbf{mg chất rắn có khả năng lắng /L = mg TSS/L - mg chất rắn không có khả năng lắng/L} \quad (4.13)$$

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

4.1. Trình bày các kỹ thuật phân tích trọng lượng

4.2. Giá trị RSS là gì? Khả năng lọc của kết tủa phụ thuộc vào giá trị RSS như thế nào?

4.3. Trình bày các áp dụng phân tích trọng lượng trong phân tích môi trường.

4.4. Một hợp chất hữu cơ có trọng lượng công thức là 417 đã được phân tích đối với nhóm ethoxyl ($CH_3CH_2O^-$) bằng các phản ứng:

$$ROCH_2CH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3CH_2I$$

$$CH_3CH_2I + Ag^+ + OH^- \rightarrow AgI(r) + CH_3CH_2OH$$

Cho biết cứ 25,42 mg mẫu của hợp chất thì cho 29,03 mg AgI. Hỏi có bao nhiêu nhóm ethoxyl trong mỗi phân tử của hợp chất này.

4.5. Hòa tan 0,649 gam mẫu chỉ chứa K_2SO_4 (MF = 174,27 g/mol) và $(NH_4)_2SO_4$ (MW = 132,14 g/mol) trong nước và xử lý với $Ba(NO_3)_2$ để kết tủa SO_4^{2-} dưới dạng $BaSO_4$ (MW = 233,39 g/mol). Xác định khối lượng K_2SO_4 trong mẫu nếu lượng kết tủa thu được là 0,977 g.

4.6. Xem xét một hỗn hợp của hai chất rắn $BaCl_2.2H_2O$ (MW = 244,26 g/mol) và KCl (MW = 74,551 g/mol) không biết tỷ lệ. Hỗn hợp

http://tieulun.hopto.org

này được nung tới 160^{0}C trong thời gian 1 giờ để loại nước trong tinh thể $BaCl_2.2H_2O$. Nếu trọng lượng mẫu lấy trước khi nung là 1,7839 g và sau khi nung là 1,5623 g, tính phần trăm theo khối lượng của Ba, K và Cl trong mẫu ban đầu.

4.7. Mẫu quặng chứa magnetite, Fe_3O_4 được phân tích bằng cách hòa tan 1,5419 g mẫu trong HCl đặc cho hỗn hợp Fe^{2+} và Fe^{3+}. Sau khi thêm HNO_3 để oxy hóa hoàn toàn Fe^{2+} thành Fe^{3+}, dung dịch được pha loãng bằng nước cất và kết tủa Fe^{3+} dưới dạng $Fe(OH)_3$ sau khi thêm NH_3. Sau khi lọc và rửa, kết tủa được nung. Lượng kết tủa sau khi nung cân được là 0,8525 g dưới dạng Fe_2O_3 tinh khiết. Tính % theo khối lượng của Fe_3O_4 trong mẫu.

4.8. Khi phân tích nhiệt của mẫu $CaC_2O_4.H_2O$ cho thấy sự thay đổi trọng lượng theo sự tăng nhiệt độ. Mẫu ban đầu có trọng lượng là 24,60 mg và nung từ nhiệt độ phòng cho tới 1000 ^{0}C với tốc độ 5 ^{0}C/phút. Sự thay đổi trọng lượng trong vùng nhiệt độ tương ứng đã quan sát được như sau:

Mất 3,03 mg từ 100 – 250 ^{0}C

Mất 4,72 mg từ 400 – 500 ^{0}C

Mất 7,41 mg từ 700-850 ^{0}C

Xác định tính đồng nhất của các sản phẩm bay hơi và chất rắn ở mỗi giai đoạn phân hủy nhiệt.

4.9. Đốt 101,3 mg mẫu hữu cơ chứa Cl trong khí quyển O_2. Các khí đốt cháy được thu lại trong ống hấp thụ. Trọng lượng của ống hấp thụ khí CO_2 tăng lên 167,6 mg và ống hấp thụ nước tăng lên 167,6 mg. Xử lý 121,8 mg của mẫu đó với HNO_3 đặc để tạo ra khí Cl_2. Khí Cl_2 được phản ứng với Ag^+ cho 262,7 mg AgCl. Xác định thành phần của hợp chất và công thức của nó.

4.10. Phân tích SiO_2 trong mẫu xỉ của lò cao bằng cách phân hủy 0,5003 g mẫu với HCl, để lại lượng cặn không tan là 0,1414 g. Sau khi xử lý HF và H_2SO_4 và bay hơi SiF_4. Cặn còn lại là 0,0183 g. Xác định % theo khối lượng SiO_2 trong mẫu.

http://tieulun.hopto.org

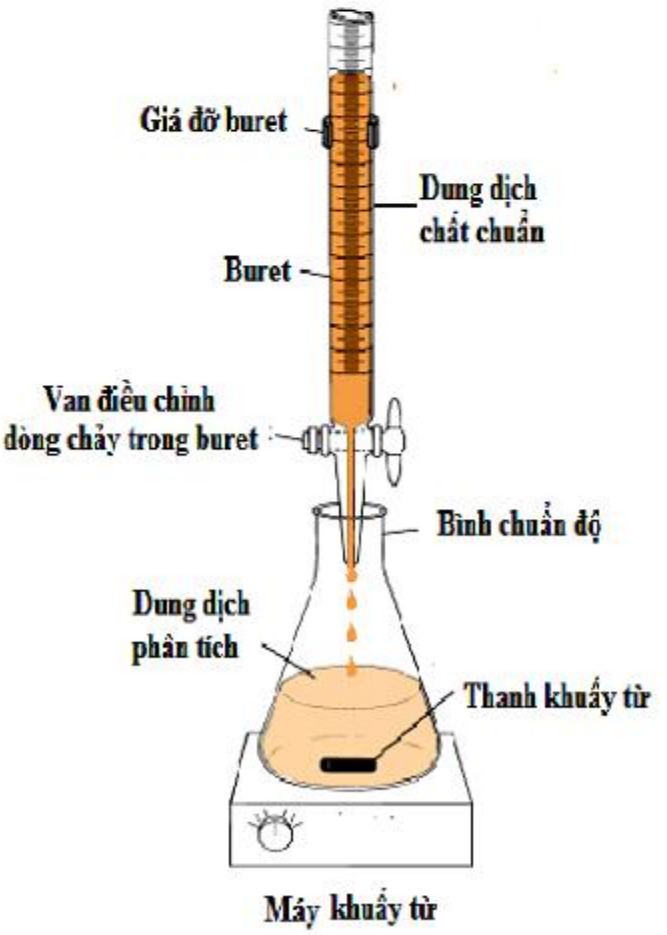
Chương 5
CHUẨN ĐỘ

Mục tiêu chương 5

- *Nắm được cơ sở lý thuyết của phương pháp chuẩn độ*
- *Nắm được các tính chất của chất chuẩn sử dụng trong chuẩn độ*
- *Nắm được lý thuyết cơ bản về phương pháp chuẩn độ kết tủa, chuẩn độ axit-baz, chuẩn độ complexion và chuẩn độ oxy hóa-khử*
- *Nắm được cách tính toán để xây dựng đường cong chuẩn độ*
- *Vận dụng thành thạo các phương pháp chuẩn độ trong phân tích môi trường*

5.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

Chuẩn độ là một phương pháp phân tích trong đó nồng độ của chất phân tích được xác định bằng cách thêm vào thể tích chính xác của chất chuẩn và quan sát qua sự thay đổi tính chất vật lý của dung dịch (màu sắc, dòng điện...) khi điểm tương đương đạt được (hình 5.1).



Hình 5.1. *Dụng cụ chuẩn độ*

http://tieulun.hopto.org

Cân bằng vật chất tại điểm tương đương:

$$C_{pt}.V_{pt} = C_{ch}.V_{ch} \quad (5.1)$$

Trong đó C_{pt} và C_{ch} là nồng độ tương ứng của chất phân tích và chất chuẩn (mol/L), V_{pt} và V_{ch} là thể tích (L) của dung dịch phân tích và dung dịch chuẩn tương ứng.

Chuẩn độ thường được sử dụng một trong bốn loại phản ứng sau đây:

- Phản ứng axit-baz
- Phản ứng oxy hóa-khử
- Phản ứng tạo phức
- Phản ứng kết tủa

Chuẩn độ mẫu trắng (blank) là chuẩn độ không có mặt chất phân tích và lượng của chất chuẩn được xác định sẽ cho biết sự nhiễm bẩn chất phân tích trong dung môi (thường là nước cất). Thể tích đạt đến điểm cuối trong chuẩn độ mẫu trắng phải được trừ đi.

Phương pháp chuẩn độ được sử dụng rộng rãi trong phân tích môi trường để xác định độ axit, độ kiềm, độ cứng và COD trong môi trường nước.

5.1.1. Điểm tương đương

Điểm tại đó, chất chuẩn thêm vào đủ để đạt tương đương tỷ lệ hợp thức với lượng chất phân tích. Hay nói một cách khác là thêm chất chuẩn vừa đủ để phản ứng với tất cả chất phân tích. Ví dụ, trong phân tích thể tích xác định Cl^- bằng Ag^+, cần 50 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1M để phản ứng hoàn toàn với 0,005 mol Cl^-.

5.1.2. Điểm cuối

Thể tích của chất chuẩn đòi hỏi để xác định điểm tương đương. Trường hợp lý tưởng là điểm tương đương và điểm cuối giống nhau.

5.1.3. Chất chỉ thị

Chất chỉ thị là chất được sử dụng sao cho có thể quan sát được điểm cuối. Chất chỉ thị được xem là chất hóa học thứ hai tác dụng với chất chuẩn sau khi chất chuẩn phản ứng hoàn toàn với chất phân tích. Sự thay đổi chất chỉ thị trong phản ứng với chất chuẩn có thể được nhận biết. Điểm cuối có thể xác định dễ dàng nhờ sự thay đổi chất chỉ thị (ví dụ thay đổi về màu sắc…):

$$\text{Chất phân tích} + \text{Chất chuẩn} \xrightarrow[\text{Tỷ lượng}]{\text{Thêm vào}} \text{Điểm tương đương} \quad (5.2)$$

http://tieulun.hopto.org

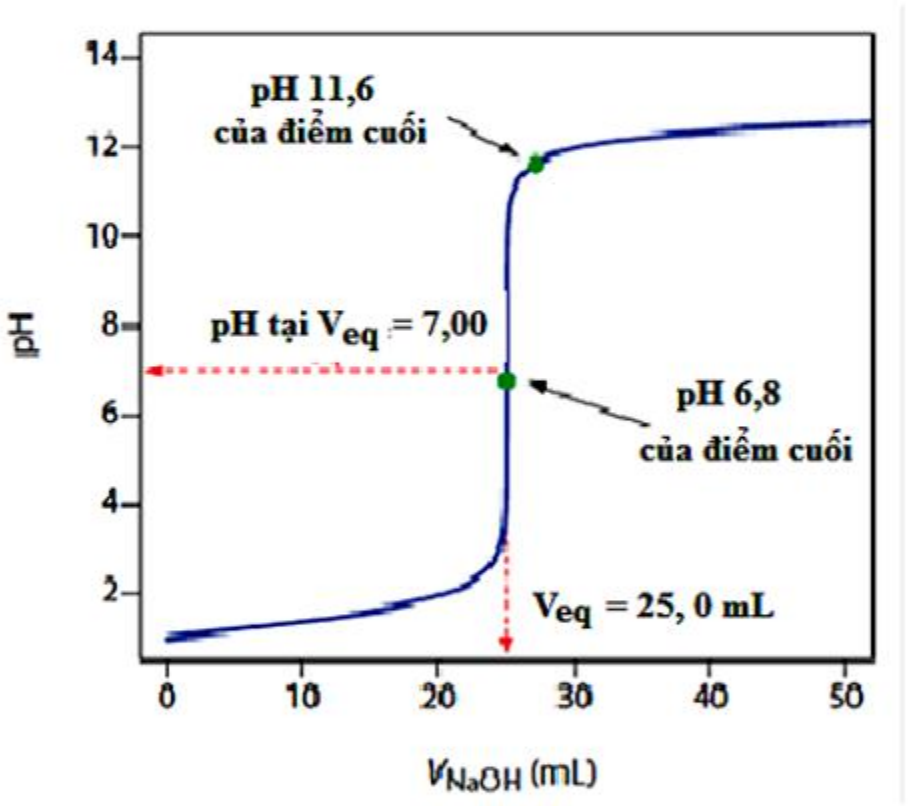
$$\text{Chất chỉ thị} + \text{Chất chuẩn} \longrightarrow \text{Chất chỉ thị đã phản ứng} \qquad (5.3)$$

Màu 1 — Màu 2

Khi sử dụng chất chỉ thị để xác định điểm cuối (phản ứng 5.3), không cần đòi hỏi toàn bộ chất chỉ thị chuyển màu mà chỉ một phần chất chỉ thị chuyển màu mà mắt thường có thể phân biệt được.

5.1.4. Đường cong chuẩn độ

Đường cong chuẩn độ cung cấp cho chúng ta bức tranh về phản ứng chuẩn độ thay đổi như thế nào khi thêm chất chuẩn vào dung dịch chuẩn độ. Đường cong chuẩn độ biểu diễn trong hình 5.2 thu được bằng điện cực pH trong dung dịch HCl 0,10M (chất phân tích) và kiểm soát pH trong khi thêm dung dịch NaOH 0,10 M (chất chuẩn). Điểm cuối của quá trình chuẩn độ là có pH = 6,8.



Hình 5.2. *Đường cong chuẩn độ axit-baz*

5.1.5. Các chất chuẩn trong chuẩn độ

Để đạt được độ chính xác trong phân tích thể tích, chất chuẩn có một vai trò quyết định. Do vậy cần phải nắm rõ các tính chất cần thiết của những chất chuẩn được sử dụng. Chất chuẩn trong chuẩn độ được phân làm hai loại, chất chuẩn sơ cấp và chất chuẩn thứ cấp.

5.1.5.1. Chất chuẩn sơ cấp

Dung dịch chuẩn phải được biết thành phần và nồng độ. Chất chuẩn được điều chế từ hợp chất có những đặc tính cần thiết sau đây:

- Độ tinh khiết cao

http://tieulun.hopto.org

- Bền trong không khí và trong dung dịch
- Không hút ẩm
- Không đắt
- Khối lượng phân tử lớn
- Không tan trong dung môi
- Phản ứng nhanh và tỷ lượng với chất phân tích

Dung dịch chuẩn sơ cấp phải đạt được các tiêu chuẩn:

- Bền trong thời gian dài với dung môi
- Phản ứng nhanh với chất phân tích
- Phản ứng hoàn toàn với chất phân tích
- Phản ứng chọn lọc với chất phân tích

5.1.5.2. Chất chuẩn thứ cấp

Khi chất chuẩn sơ cấp không có sẵn, chất chuẩn thứ cấp sẽ được sử dụng. Tuy nhiên, chất chuẩn thứ cấp luôn được chuẩn hóa bằng cách sử dụng một chất chuẩn sơ cấp. Nói chung, chất chuẩn thứ cấp đều không bền, dễ hút ẩm và rất khó bảo quản. Ví dụ, dung dịch chuẩn thứ cấp trong chuẩn độ oxy hóa - khử là dung dịch $KMnO_4$ thường bị kết tủa MnO_2 khi để lâu, dung dịch NaOH dễ hấp phụ CO_2 từ không khí gây kết tủa $CaCO_3$.

5.1.6. Biểu diễn nồng độ trong chuẩn độ

Nồng độ trong phân tích chuẩn độ thường được tính theo mol/L, đương lượng gam/L (N), ppm (phần triệu) hay ppb (phần tỷ).

5.1.6.1. Nồng độ phân tử gam (molarity), M, được định nghĩa là số mol chất tan trong số lít của dung môi.

$$M = \frac{\text{mol chất A}}{\text{L dung dịch}} = \frac{\text{mM chất A}}{\text{mL dung dịch}}$$

$$= \frac{\dfrac{\text{Trong lượng phân tử của chất}}{\text{gam chất A}}}{\text{Lít của dung dịch}} \qquad (5.4)$$

5.1.6.2. Nồng độ phân tử gam phân tích là tổng số mol chất tan hòa tan trong một lít dung dịch. Có nhiều chất khi hòa tan sẽ tạo thành một hay nhiều chất. Ví dụ:

http://tieulun.hopto.org

$$H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Hòa tan trong nước}} HSO_4^- + SO_4^{2-} \qquad (5.5)$$

Nồng độ phân tử gam phân tích bỏ qua các thành phần phân ly này mà chỉ báo cáo kết quả tổng nồng độ molar của axit H_2SO_4.

5.1.6.3. Nồng độ cân bằng hoặc nồng độ các cấu tử là nồng độ của mỗi một chất trong dung dịch. Ví dụ, axit H_2SO_4 phân ly trong nước:

$$H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Hòa tan trong nước}} HSO_4^- + SO_4^{2-} \approx 99{,}9\%$$

Trong khi đó: $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \approx 1\%$

5.1.6.4. Tính toán với nồng độ phân tử

$$\text{mol}_A = \frac{\text{Trọng lượng của A}}{\text{Trọng lượng phân tử (g/mol)}} \qquad (5.6)$$

$$M = \frac{\text{Số mol}_A}{\text{Lít dung dịch}} \qquad (5.7)$$

Số gam của chất A = (số lít của A) (M_A)× (trọng lượng phân tử của A).

Mục đích của người phân tích là phải biết được có bao nhiêu chất phân tích có mặt trong mẫu. Ví dụ, ta có chất A là chất chuẩn và chất B là chất phân tích. Phản ứng hóa học giữ A và B sẽ là:

$$aA + bB \longrightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (5.8)$$

Thêm một lượng A đã biết nồng độ vào dung dịch chất phân tích B. Tại điểm cuối, ta biết được nồng độ M_A và thể tích của A (mL) tiêu tốn.

Số mol A = số lít của A × M của A

Sử dụng thể tích là mL ta có:

Số mmol của A = mL_A. M

Dựa trên phương trình cân bằng, có thể xác định số mol B có mặt trong mẫu:

$$\frac{\text{Số mmol}_B}{\text{Số mmol}_A} = \frac{b}{a} = R \qquad (5.9)$$

$$\text{Số mmol}_B = \text{số mmol}_A \times R = mL_A.M_A.R \qquad (5.10)$$

http://tieulun.hopto.org

Thông thường, kết quả phân tích được biểu diễn theo phần trăm. Khối lượng của chất B (mg) được xác định theo công thức:

$$mg_B = mL_A M_A . R . MW_B \quad (5.11)$$

Phần trăm chất B trong mẫu được xác định:

$$\%B = 100 \frac{mg_B}{mg_{mẫu}} = \frac{mL_A M_A R MW_g 100}{mg_{mẫu}} \quad (5.12)$$

Ví dụ 5.1

Xác định phần trăm natri carbonat cho biết:

Trọng lượng mẫu = 0,5 g

Chuẩn độ tới điểm cuối sử dụng chỉ thị là methyl vàng bằng 22,12 mL dung dịch HCl 0,12M.

$$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_{2\ (kh)} + H_2O$$

Giả sử mẫu phân tích chỉ có Na_2CO_3.

$mL_A = 22,12$

$M_A = 0,12$

$R = 0,5$ (1 carbonat/2 H^+)

MW Na_2CO_3 = 105,99 g/mol

Trọng lượng mẫu: 0,5 g,

$$\%Na_2CO_3 = \frac{(22,12ml)(0,1200M(0,5)(105,99g/mol)(100)}{500,0mg}$$

$$= 28,13\ \%$$

Ví dụ 5.2

Tính phần trăm Flo trong 92,5 mg mẫu khi chuẩn độ đã tiêu tốn 19,8 mL dung dịch canxi perclorat 0,05M để chuẩn độ.

Phản ứng hóa học giữa ion F^- và Ca^{2+}:

$$Ca^{2+} + 2F \rightarrow CaF_{2\ (r)}$$

$$\%F = \frac{(19,80mL)(0,0500M)(2)(19,00g/mol)(100)}{92,5mg}$$

$$= 40,7\ \%$$

http://tieulun.hopto.org

5.1.6.5. Tính chuẩn độ với nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng, N, là số đương lượng chất tan trong một lít dung dịch

Trọng lượng đương lượng được xác định bằng công thức:

eq Wt = (trọng lượng công thức)/(số đương lượng/ mol) (5.13)

Đối với chuẩn độ axit – baz:

eq Wt = MW/ số ion H^+ sinh ra hoặc tiêu thụ.

Đối với phản ứng tạo kết tủa:

eqWt = MW/ điện tích của ion

Đối với phản ứng oxy hóa khử:

Eq Wt = MW/số e^- thu được hoặc mất đi.

Nếu nồng độ đương lượng của chất chuẩn và khối lượng đương lượng của chất phân tích đã biết, kết quả phân tích được tính bằng biểu thức:

$$\mathbf{N_A.V_A = N_B.V_B = số\ đương\ lượng\ chất\ B} \quad (5.14)$$

Phần trăm của B trong mẫu sẽ bằng:

$$\%\,B = \frac{ml_A N_A\ eqwt_B\ 100}{mg_{\ mẫu}} \quad (5.15)$$

5.1.6.6. Một số các đơn vị khác được biểu diễn trong kết quả phân tích

a. Phần triệu (ppm) và phần tỷ (ppb)

$$ppm = \frac{\text{wt chất tan}}{\text{wt dung dịch}} \times 10^6 \quad (5.16)$$

$$ppb = \frac{\text{wt chất tan}}{\text{wt dung dịch}} \times 10^9 \quad (5.17)$$

ppm biểu diễn trong dung dịch nước: mg/L; đối với dung dịch khí: mg/m^3.

ppb trong dung dịch nước: µg/L; trong dung dịch khí: μ/m^3.

http://tieulun.hopto.org

b. Đơn vị % của trọng lượng/ thể tích:

$$\%\ \text{của trọng lượng / thể tích} = \frac{\text{Khối lượng chất tan}}{\text{Tổng thể tích}} \times 100 \quad (5.18)$$

Sử dụng: gam và mL

Ví dụ 5.3

Nếu hòa tan 5 gam NaCl trong nước để điều chế 200 mL dung dịch. Nồng độ của NaCl bằng bao nhiêu:

$$5\ \text{g}/(200\ \text{mL} \times 100) = 2{,}5\ \text{wt/v}\ \%$$

c. Phần trăm của thể tích/thể tích:

$$\%\ \text{của thể tích / thể tích} = \frac{\text{Thể tích của chất tan}}{\text{Tổng thể tích}} \times 100 \quad (5.19)$$

Sử dụng cùng một đơn vị cho cả hai

Ví dụ 5.4

Hòa tan 10 mL alcohol vào trong nước để điều chế 200 ml dung dịch. Nồng độ của alcohol bằng bao nhiêu?

$$(10\ \text{mL}/200\ \text{mL}) \times 100 = 5\ \%\ \text{v/v}$$

Lượng alcohol trong rượu thường được đo bằng % v/v.

d. Đơn vị % của trọng lượng/trọng lượng:

$$\%\ \text{của trọng lượng / trọng lượng (w/w)} = \frac{\text{Khối lượng chất tan}}{\text{Tổng khối lượng}} \times 100 \quad (5.20)$$

Sử dụng cùng một đơn vị cho cả hai

Ví dụ 5.5

Có bao nhiêu % chất béo theo wt/wt trong thịt giăm bông nếu 200 g thịt giăm bông chứa 5 gam chất béo?

$$(5\ \text{g} / 200\ \text{g}) \times 100 = 2{,}5\ \%\ \text{wt/wt}$$

http://tieulun.hopto.org

5.1.7. Độ chuẩn

Độ chuẩn là sự xác lập mối quan hệ giữa thể tích của chất chuẩn với lượng có mặt chất phân tích. Đơn vị của độ chuẩn thường được sử dụng là mg của chất phân tích/mL chất chuẩn. Độ chuẩn thường được sử dụng khi phân tích lượng lớn mẫu. Ưu điểm của sử dụng độ chuẩn là tiết kiệm được thời gian và huấn luyện nhanh cho kỹ thuật viên.

Ví dụ, hãy xây dựng hệ độ chuẩn trước để xác định % carbonat trong mẫu

Phương pháp:

Chuẩn độ tới điểm cuối của methyl da cam bằng cách sử dụng dung dịch HCl 0,12M.

Phương trình phản ứng giữa HCl và carbonat:

$$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_{2\,(Kh)} + H_2O \qquad (5.21)$$

Có thể xác định số mg natri carbonat/mL HCl bằng công thức:

$$\text{mg } Na_2CO_3 = (1{,}00 \text{ ml HCl})\,(0{,}1200M)(0{,}5)(105{,}99 g/mol)$$

$$= 6{,}36 \text{ mg}$$

Vậy độ chuẩn sẽ là 6,36 mg Na_2CO_3/ ml HCl. Do vậy khi tính % Na_2CO_3 sẽ đơn giản hơn:

$$\%\ Na_2CO_3 = 100 \times mL_{HCl} \times \text{độ chuẩn/trọng lượng của mẫu.}$$

Ví dụ 5.6

Hòa tan 1,6732 gam mẫu carbonat trong nước và chuẩn độ với dung dịch HCl có độ chuẩn bằng 5,0 mg/mL. Để đạt được điểm cuối chuẩn độ với chỉ thị là methyl da cam, thể tích HCl tiêu tốn hết 34,50 mL. Xác định % của Na_2CO_3.

$$\%Na_2CO_3 = \frac{(34{,}50ml)(5{,}00mg/ml)(100)}{1673{,}2mg} = 10{,}31\ \%$$

5.2. CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

5.2.1. Giới thiệu

Như các kiểu phản ứng hóa học khác, sự tạo thành kết tủa có thể sử dụng trong chuẩn độ. Phản ứng cơ bản trong chuẩn độ kết tủa:

Chất phân tích + Chất chuẩn → kết tủa (5.22)

Kết tủa phải là chất ít tan.

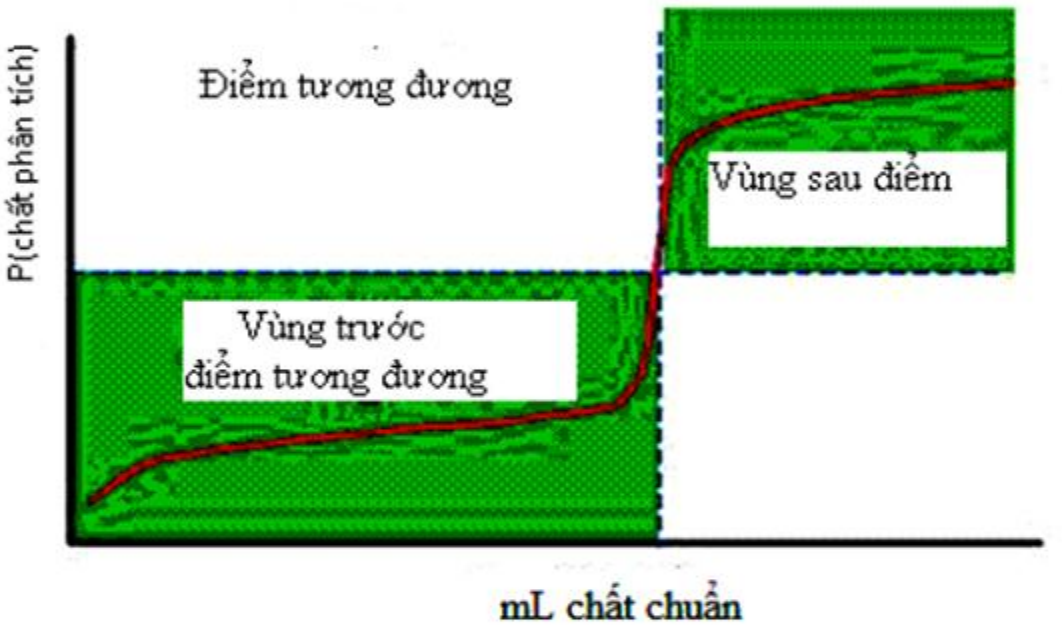
http://tieulun.hopto.org

Chuẩn độ kết tủa được phát triển từ thế kỷ thứ 18 để xác định K_2CO_3 và K_2SO_4 trong KNO_3. Calcium nitrat, $Ca(NO_3)_2$ được sử dụng làm chất chuẩn để tạo thành $CaCO_3$ và $CaSO_4$. Điểm cuối chuẩn độ được xác định khi thêm chất chuẩn vào mà không thấy kết tủa xảy ra.

5.2.2. Đường cong chuẩn chuẩn độ kết tủa

Các vùng cơ bản trong đường cong chuẩn độ kết tủa được minh họa trong hình 5.3 bao gồm:

- Vùng trước tương đương
- Điểm tương đương
- Vùng sau tương đương



Hình 5.3. *Các vùng trong đường cong chuẩn độ*

Theo đồ thị, trục *x* là số mL chất chuẩn và trục y là p(-log (chất phân tích))

Ví dụ 5.7

Xác định ion Cl^- bằng cách chuẩn với Ag^+.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$$

Giả sử nồng độ của mẫu phân tích và chất chuẩn đều bằng 0,1M. Lấy 50 mL mẫu để chuẩn.

5.2.2.1. Trước khi bắt đầu chuẩn độ

Tại điểm này nồng độ $[Cl^-] = 0,1M$; $pCl = -\log [Cl^-] = 1,0$

5.2.2.2. Trước điểm tương đương

Thể tích của chất chuẩn tiêu tốn trước điểm tương đương sẽ lớn hơn 0,00 mL và nhỏ hơn 50 mL. Cho chất chuẩn vào với thể tích mỗi lần

http://tieulun.hopto.org

là 5 ml. Khi cho dung dịch Ag^+ vào dung dịch, ngay lập tức sẽ tạo thành kết tủa AgCl. Để tính nồng độ Cl^- dựa vào tích số tan của AgCl.

$$K_{sp} \text{ của AgCl} = 1{,}8.10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ của AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

Trong vùng trước điểm tương đương, ion Ag^+ kết tủa hoàn toàn ở dạng AgCl. Nồng độ $[Cl^-]$ có thể được xác định bằng cách tính lượng AgCl kết tủa.

$$[Cl^-] = \frac{\text{Số mol ban đầu của } Cl^- - \text{số mol AgCl kết tủa}}{\text{Tổng thể tích của dung dịch}} \quad (5.23)$$

Số mmol ban đầu của Cl = 50,0 × 0,1 M = 5,0 mmol

Sau khi thêm vào 5,0 mL Ag^+;

Thể tích dung dịch là 55 mL

Số mmol AgCl được tạo thành = 5 mL × 0,1 M Ag^+ = 0,5 mmol AgCl

$$[Cl^-] = \frac{5{,}0 \text{ mmol} - 0{,}5 \text{ mmol}}{55 \text{ mL}} = 0{,}08181M$$

Nồng độ của Ag^+ cũng có thể được tính bằng cách sử dụng tích số tan K_{SP}:

$$[Ag^+] = K_{sp} / [Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} / 0{,}08181$$
$$= 2{,}2.10^{-9}$$

$$pCl = -\log(0{,}08181) = 1{,}09$$

$$pAg = -\log(2{,}2.10^{-9}) = 8{,}66$$

Chuẩn độ tiếp tục, thu được các giá trị pCl và pAg. Kết quả thu được trình bày trong bảng 5.1:

Bảng 5.1. *Kết quả chuẩn trước điểm tương đương của Cl^- với dung dịch Ag^+*

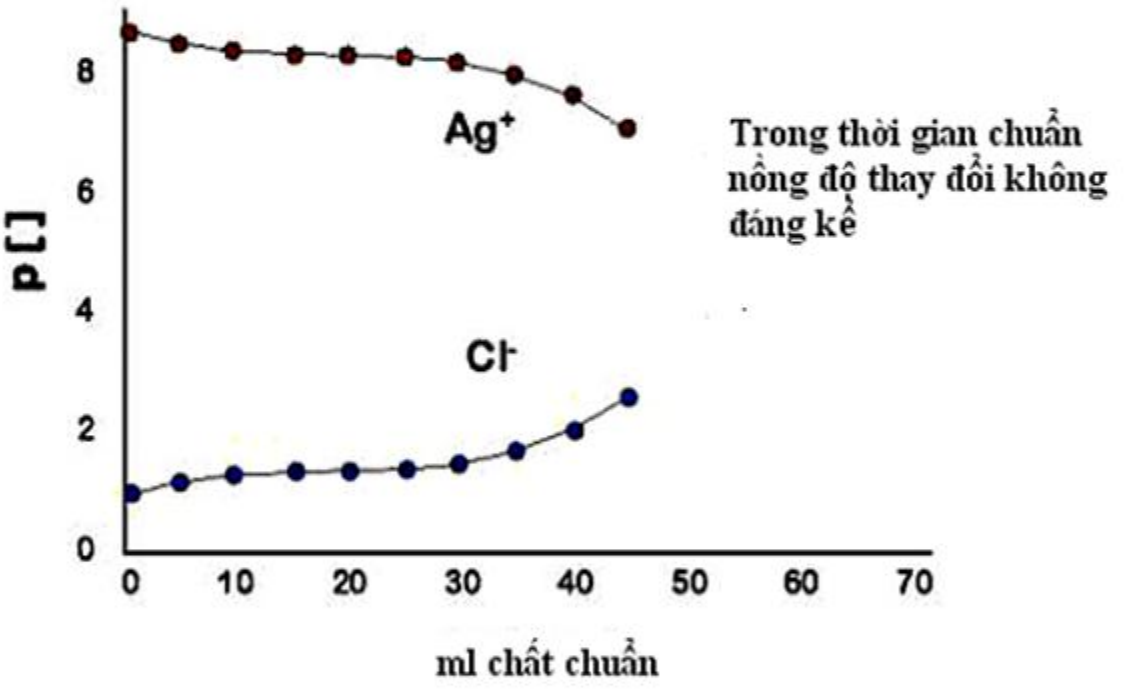
mL chất chuẩn	Tổng thể tích	$[Cl^-]$	pCl	$[Ag^+]$	pAg
0	50	0,1000	1,00	N/A	N/A
5	55	0,0818	1,09	$2{,}20 \times 10^{-9}$	8,66
10	60	0,0667	1,18	$2{,}69 \times 10^{-9}$	8,57

http://tieulun.hopto.org

15	65	0,0539	1,27	$3,34 \times 10^{-9}$	8,48
20	70	0,0429	1,37	$4,20 \times 10^{-9}$	8,38
25	75	0,0333	1,48	$5,41 \times 10^{-9}$	8,27
30	80	0,0250	1,60	$7,20 \times 10^{-9}$	8,14
35	85	0,0176	1,75	$1,02 \times 10^{-8}$	7,99
40	90	0,0111	1,95	$1,62 \times 10^{-8}$	7,79
45	95	0,0053	2,27	$3,40 \times 10^{-8}$	7,47

Chú ý: Trong tất cả các trường hợp trước điểm tương đương: $[Cl^-] >> [Ag^+]$

Đồ thị đường cong chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+ trước điểm tương đương được minh họa trên hình 5.4.



Hình 5.4. *Đường cong chuẩn độ kết tủa trước điểm tương đương*

5.2.2.3. Điểm tương đương

Điểm tương đương (Hình 5.5) là tại đó chất chuẩn thêm vào đủ để tương đương tỷ lượng với chất phân tích. Hay là, chất chuẩn vừa đủ để phản ứng với tất cả chất phân tích. Tại điểm tương đương $[Ag^+] = [Cl^-]$.

$$K_{sp}\ AgCl = 1,8.10^{-10} = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

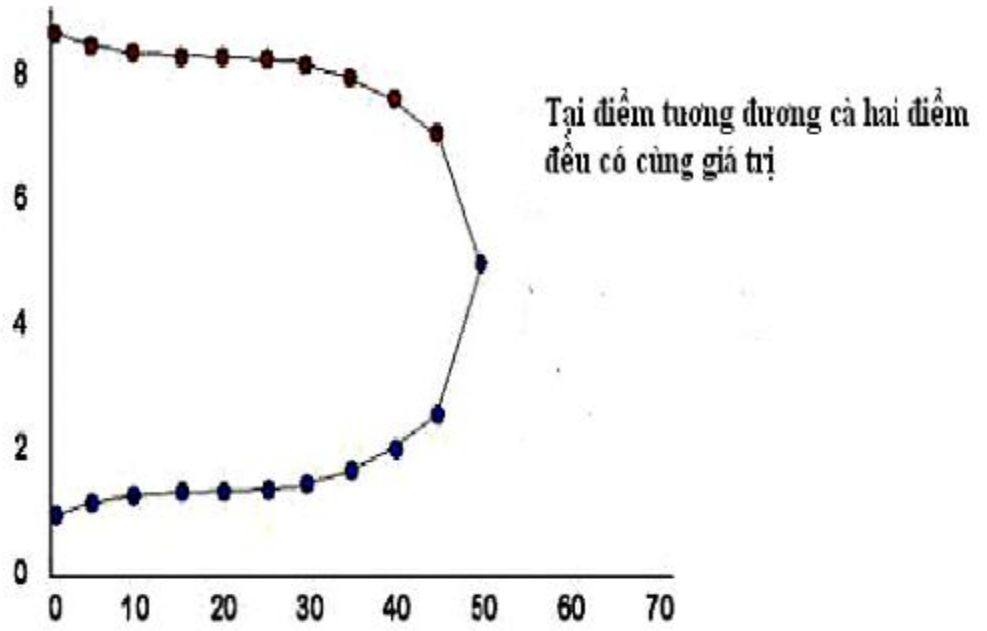
và $[Ag^+] = [Cl^-]$

Do vậy, $K_{sp} = 1,8.10^{-10} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1,34.10^{-5}$$

$$pCl = pAg = 4,78$$

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.5. *Đường cong chuẩn Cl^- với Ag^+ tại điểm tương đương*

5.2.2.4. Sau điểm tương đương

Lượng Ag^+ cho vào dư:

$$[Ag^+] = M \text{ chất chuẩn} \times \frac{\text{ml dư của chất chuẩn thêm vào}}{\text{Tổng thể tích dung dịch}} \qquad (5.24)$$

$$[Cl^-] = K_{sp}/[Ag^+]$$

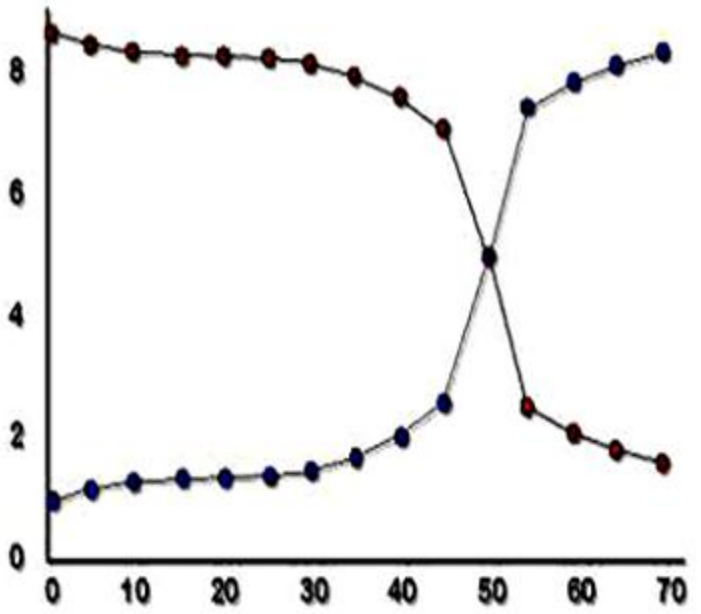
Các kết quả tính pCl và pAg trong vùng sau điểm tương đương đưa ra trong bảng và đường cong chuẩn độ hoàn chỉnh đưa ra trong hình 5.6.

Bảng 5.2. *Kết quả chuẩn độ kết tủa sau điểm tương đương*

mL dư	Tổng mL	$[Ag^+]$	pAg	pCl
5	105	0,0048	2,32	7,42
10	110	0,0091	2,04	7,70
15	115	0,0130	1,89	7,85
20	120	0,0167	1,78	7,96
25	125	0,0200	1,70	8,04

Chú ý: trong tất cả các trường hợp $[Cl^-] << [Ag^+]$

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.6. *Đường cong chuẩn độ hoàn chỉnh Cl^- với Ag^+*

5.2.2.5. Xác định điểm cuối

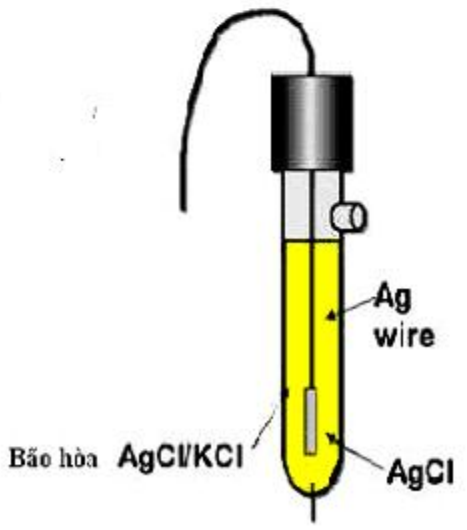
Đây là vấn đề cần quan tâm nhất trong chuẩn độ kết tủa. Điểm cuối có thể được xác định bằng bước nhảy của điện thế sử dụng điện cực chọn lọc với ion Ag^+ hoặc bằng sự thay đổi màu đặc trưng của chất chỉ thị. Sau đây là các phương pháp thường được sử dụng để xác định điểm cuối trong chuẩn độ kết tủa hiện nay.

5.2.2.5.1. Phương pháp xác định bằng chuẩn độ điện thế

Khi có mặt các điện cực sẽ cho ta những tín hiệu đáp ứng tỷ lệ với nồng độ của ion trong dung dịch. Các điện cực đó được gọi là điện cực chọn lọc ion.

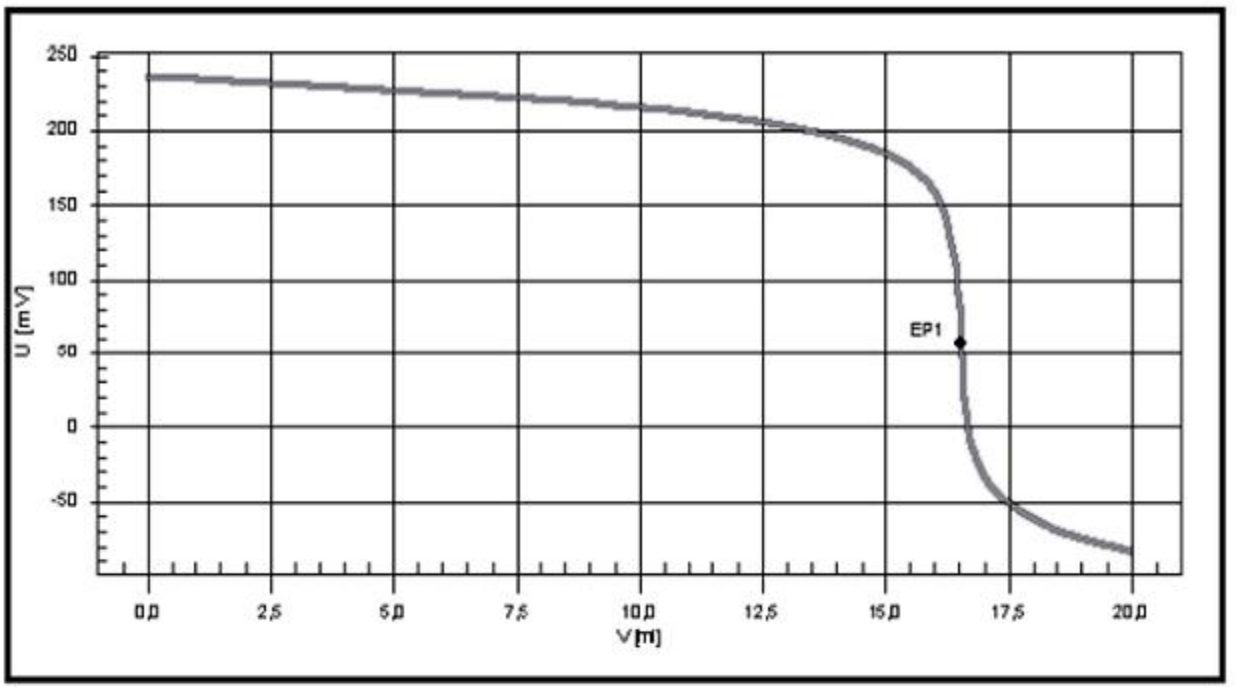
Ví dụ, điện cực pH chọn lọc với ion H^+ và OH^- đưa ra trong hình hình 5.7.

Điện cực Ag/AgCl nhạy khi thay đổi nồng độ Ag^+ và Cl^-. Đường cong chuẩn độ kết tủa bằng phương pháp đo thế được minh họa trong hình 5.8.



Hình 5.7. *Điện cực Ag/AgCl*

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.8. *Đường cong chuẩn độ trong phương pháp đo thế*

Sự đáp ứng của điện cực được định nghĩa:

$$E = \text{hằng số} + 0{,}059 \log[Ag^+] \qquad (5.25)$$

Khi xác định được $[Ag^+]$, nồng độ $[Cl^-]$ cũng có thể xác định được theo mối quan hệ của Ag và Cl.

5.2.2.5.2. Các phương pháp hóa học xác định điểm cuối trong chuẩn độ kết tủa

Có thể sử dụng một số phương pháp sau đây để xác định điểm cuối của chuẩn Cl^- bằng Ag^+:

- Phương pháp Mohr -sự cạnh tranh của ion
- Phương pháp Volhard – sự tạo phức
- Phương pháp Fajans – chỉ thị hấp phụ

5.2.2.5.2.1. Phương pháp Mohr

Phương pháp Mohr thực hiện dựa trên sự khác nhau về độ tan của hai muối Ag không tan:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl, \text{ phản ứng chuẩn độ}$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \text{ có màu đỏ nâu}$$

Độ tan của AgCl nhỏ hơn độ tan của Ag_2CrO_4, do vậy AgCl sẽ kết tủa trước:

$$S_{AgCl} = \left(\frac{K_{sp}}{1^1 \times 1^1}\right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1{,}8.10^{-10}} = 1{,}3.10^{-5} \qquad (5.26)$$

http://tieulun.hopto.org

$$S_{Ag_2CrO_4} = \left(\frac{K_{sp}}{2^2 \times 1^1}\right)^{\frac{1}{2+1}} = \left(\frac{2{,}0.10^{-12}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 7{,}9.10^{-5} \qquad (5.27)$$

Ag_2CrO_4 có màu đỏ nâu nên dễ quan sát ở điểm cuối. Kết tủa Ag_2CrO_4 phụ thuộc vào nồng độ của Ag^+ và CrO_4^{2-}. Để ngăn cản không cho tạo thành dicromat bạc vì muối này tan hoàn toàn, cần phải tiến hành trong dung dịch đệm. Lượng Na_2CrO_4 sử dụng được xác định bằng phương pháp sau đây:

Tại điểm tương đương: $[Ag^+] = [Cl^-]$:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}\,AgCl} = 1{,}34.10^{-5}\,M \qquad (5.28)$$

Ở nồng độ cao hơn Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa.

Nồng độ cực đại của cromat có thể có để tạo kết tủa khi $[Ag^+] = 1{,}34.10^{-5}$M là:

$$[CrO_4^{2-}] = K_{sp}/[Ag^+]^2 = 6{,}1.\ 10^{-3}\text{M} \qquad (5.29)$$

Phương pháp Mohr không được tiến hành trong môi trường axit vì cromat dễ chuyển thành dicromat. pH tốt nhất là 7, ở pH cao hơn Ag^+ sẽ kết tủa dưới dạng hydroxyt.

5.2.2.5.2.2. Phương pháp Volhard

Đây là phương pháp gián tiếp để xác định clo dựa trên sự cạnh tranh tạo phức.

Các bước thực hiện:

- Thêm một lượng dư Ag^+ vào trong mẫu
- Lọc kết tủa AgCl ra khỏi mẫu
- Chuẩn lượng dư Ag^+ với dung dịch chuẩn SCN^-
- Ion Fe^{3+} là chất chỉ thị sau khi toàn bộ ion Ag^+ phản ứng với CSN^-

Sơ đồ phản ứng được trình bày sau đây:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(r) + \text{lượng dư } Ag^+$$

Lọc AgCl, kết hợp dịch lọc và dung dịch rửa kết tủa AgCl và chuẩn độ ion Ag^+ với dung dịch chuẩn KSCN trong sự có mặt của ion Fe^{3+}:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(r) \qquad (5.30)$$

Khi ion Ag^+ đã phản ứng hết, SCN^- phản ứng với Fe^{3+}:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+} \text{ (màu đỏ)} \qquad (5.31)$$

http://tieulun.hopto.org

Sự xuất hiện màu đỏ cho biết đã đạt đến điểm cuối của quá trình chuẩn độ. Qua việc xác định ion Ag^+ có thể dễ dàng tính lượng Cl^- có trong dung dịch mẫu ban đầu.

Trong phân tích ion Cl^- bằng phương pháp Volhard, điểm cuối sẽ bị mất màu rất chậm nếu như không lọc kết tủa AgCl, bởi vì AgCl dễ tan hơn AgSCN. Kết tủa AgCl phân ly dần dần và được thay thế bởi AgSCN. Để hạn chế phản ứng thứ cấp này cần phải lọc kết tủa AgCl trước khi chuẩn độ.

5.2.2.5.2.3. Phương pháp Fajans

Đây là phương pháp hấp phụ chất chỉ thị tại đó điểm cuối xảy ra trên bề mặt của kết tủa AgCl.

Phương pháp dựa trên sự thay đổi ion hấp phụ sơ cấp xảy ra khi phép chuẩn độ đi nhanh qua điểm tương đương:

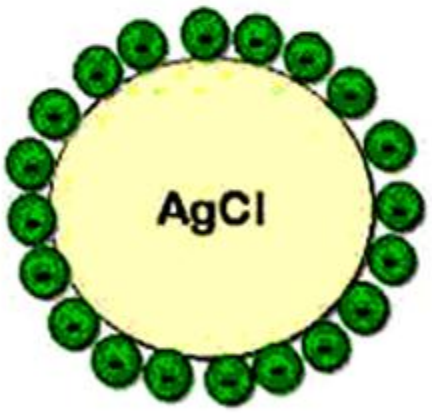
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

$$Ag^+ + AgCl + \text{Indic} \rightarrow AgCl: Ag^+ \text{indic} \qquad (5.32)$$

Trong trường hợp này chất chỉ thị là dichlorofluorscene.

Xét trước khi đạt đến điểm tương đương.

Khi chưa đạt đến điểm tương đương, lượng Cl^- trong dung dịch lớn. Kết tủa AgCl hấp phụ ion Cl^- làm cho bề mặt bên ngoài của kết tủa mang điện tích âm, dẫn đến lực đẩy chất chỉ thị và không cho chúng đến bề mặt (hình 5.9)

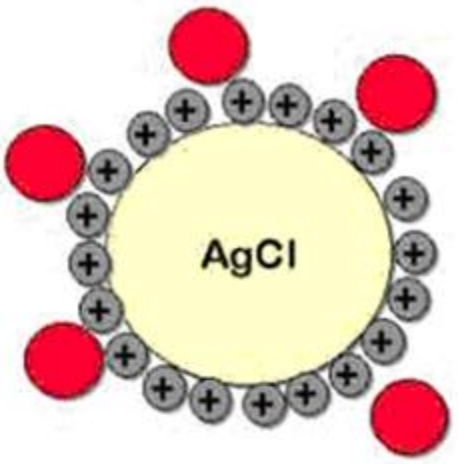


Hình 5.9. *Sự hấp phụ anion của keo AgCl*

Xét sau khi qua điểm tương đương

Sau khi qua điểm tương đương ion Ag^+ trở nên dư, nó lại trở thành ion hấp phụ sơ cấp và hấp dẫn chất chỉ thị đến bề mặt kết tủa (hình 5.10).

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.10. *Hấp phụ chất chỉ thị trên bề mặt keo AgCl*

Bảng 5.3. *Các phương pháp xác định điểm cuối trong phương pháp chuẩn độ kết tủa*

Chất phân tích	**Chất chuẩn**	**Phương pháp xác định điểm cuối**
AsO_4^{3-}	$AgNO_3$, KSCN	Volhard
Br^-	$AgNO_3$ $AgNO_3$, KSCN	Mohr hoặc Fajans Volhard
Cl^-	$AgNO_3$ $AgNO_3$, KSCN	Mohr hoặc Fajans
CO_3^{2-}	$AgNO_3$, KSCN	Volhard
$C_2O_4^{2-}$	$AgNO_3$, KSCN	Volhard
I^-	$AgNO_3$	Fajans
PO_4^{3-}	$AgNO_3$, KSCN	Volhard
S^{2-}	$AgNO_3$, KSCN	Volhard
SCN^-	$AgNO_3$, KSCN	Volhard

5.2.2.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến điểm cuối hấp phụ

- Cường độ màu được xác định bằng số phân tử chỉ thị hấp phụ
- Phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị và diện tích bề mặt kết tủa
- Ion chất chỉ thị không có khả năng thay thế ion hấp phụ sơ cấp
- Phải được hấp phụ bởi ion trái dấu ở điểm cuối
- pH phải đủ cao để ngăn cản chất chỉ thị trở nên có tính axit

Một số chất chỉ thị hấp phụ được sử dụng là Alizarin đỏ để xác định ion SO_4^{2-} bằng chuẩn độ với dung dịch chuẩn Ba^{2+}. Bảng 5.3 đưa ra các phương pháp xác định điểm cuối trong chuẩn độ kết tủa.

http://tieulun.hopto.org

5.2.2.7. Ứng dụng phân tích định lượng của chuẩn độ kết tủa

Mặc dù chuẩn độ kết tủa ít thấy trong các phương pháp chuẩn của phân tích, nhưng nó rất tiện lợi nếu được sử dụng như là phương pháp phân tích thứ cấp để xác nhận kết quả của phương pháp phân tích khác. Nói chung, phương pháp chuẩn độ kết tủa đều sử dụng Ag^+ là chất chuẩn.

Mối quan hệ định lượng giữa chất chuẩn và chất phân tích được xác định bằng tỷ lượng hóa học của phản ứng chuẩn độ. Nếu phản ứng cân bằng được xác lập, có thể biết được tỷ lượng hóa học từ công thức kết tủa. Ví dụ, khi tạo thành kết tủa Ag_2CrO_4, mỗi mol CrO_4^{2-} phản ứng với hai mol Ag^+.

Ví dụ 5.8

Một hỗn hợp chứa KCl và NaBr được phân tích bằng phương pháp Mohr. Hòa tan 0,3172 g mẫu trong 50 mL nước và tiến hành chuẩn độ tới điểm cuối Ag_2CrO_4 thì hết 36,85 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,1120 M. Chuẩn độ mẫu trắng (nước sử dụng để hòa tan mẫu) thì hết 0,71 mL dung dịch chuẩn Ag nói trên. Tính phần trăm khối lượng của KCl trong mẫu.

Giải

Trước hết ta tìm số mol của dung dịch chất chuẩn phản ứng với mẫu, trước hết phải hiệu chỉnh thể tích Ag^+ tiêu tốn với mẫu trắng:

$$V_{Ag} = 36,85 \text{ mL} - 0,71 \text{ mL} = 36,14 \text{ mL}$$

Chuẩn độ với $AgNO_3$ tạo ra kết tủa AgCl và AgBr. Khi kết tủa tạo thành, một mol KCl tiêu thụ một mol $AgNO_3$ và một mol NaBr tiêu thụ một mol $AgNO_3$; do vậy:

$$\text{số mol KCl} + \text{số mol NaBr} = 4,048.10^{-3}$$

Để xác định khối lượng của KCL và NaBr, áp dụng công thức:

$$\textbf{số mol KCl} = \frac{\textbf{g KCl}}{\textbf{74,551 g/mol KCl}}$$

$$\textbf{số mol NaBr} = \frac{\textbf{g NaBr}}{\textbf{102,89 g/mol NaBr}}$$

$$\frac{\textbf{g KCl}}{\textbf{74,551 gKCl/mol KCl}} + \frac{\textbf{g NaBr}}{\textbf{102,89 g NaBr/mol NaBr}} = \textbf{4,048.10}^{-3}$$

$$1,341.10^{-2} \text{ (g KCl)} + 3,083.10^{-3} - 9,719.10^{-3} \text{ (g KCl)} = 4,048.10^{-3}$$

$$3,69.10^{-3} \text{ (g KCl)} = 9,65.10^{-4}$$

Mẫu chứa 0,262 g KCl và phần trăm khối lượng của KCl trong mẫu là:

http://tieulun.hopto.org

(0,262 g KCl / 0,3172 g mẫu) × 100 = 82,6 % KCl

Ví dụ 5.9

Phần trăm khối lượng của I^- trong 0,6712 g mẫu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Volhard. Sau khi thêm 50,0 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,05619 M vào mẫu để kết tủa tạo thành. Lượng Ag dư còn lại trong hỗn hợp được chuẩn độ ngược với dung dịch KSCN 0,05322 M thì hế 35,14 mL để đạt đến điểm cuối. Tính phần trăm I^- trong mẫu

Giải

Có hai dạng kết tủa trong quá trình phân tích: $AgNO_3$ và I^- tạo kết tủa AgI và $AgNO_3$ và KSCN tạo kết tủa AgSCN. Mỗi mol I^- tiêu thụ một mol $AgNO_3$ và mỗi mol KSCN tiêu thụ một mol $AgNO_3$, do vậy:

Số mol $AgNO_3$ = số mol I^- + số mol KSCN

Giải cho số mol của I^- ta tìm được:

Số mol I^- = số mol $AgNO_3$ – số mol KSCN

$$\text{Số mol } I^- = M_{Ag} \times V_{Ag} - M_{KSCN} \times V_{KSCN}$$

Số mol I^- = (0,05619 M $AgNO_3$) × (0,050 L $AgNO_3$) - (0,05322 M KSCN) × (0,3514 L KCSN)

$= 9{,}393.10^{-4}$ mol I^-.

Phần trăm I^- trong mẫu là:

$$\frac{\left(9{,}393.10^{-4}\ mol\ I^-\right) \times 126{,}9\ g\ I^-/mol\ I^-}{0{,}6712\ g\ mẫu} \times 100 = 17{,}76\ \%$$

5.3. CHUẨN ĐỘ AXIT-BAZ

Đây là phương pháp chuẩn độ nhanh và chính xác để xác định các chất có tính axit và baz trong nhiều loại mẫu. Các chất cần xác định có thể là vô cơ hoặc hữu cơ.

5.3.1. Các chất chuẩn trong chuẩn độ axit-baz

Chất chuẩn baz – NaOH là chất chuẩn thường được sử dụng, mặc dù KOH có thể sử dụng cho cùng một mục đích. Tuy nhiên NaOH không phải là chất chuẩn sơ cấp vì nó luôn chứa H_2O, Na_2CO_3 và vết kim loại. NaOH thường phải được chuẩn hóa sau khi khử carbonat.

- Khử carbonat khỏi NaOH

Carbonat phải được loại bỏ vì nó có thể tạo ra dung dịch đệm, gây ra sai số ở điểm cuối.

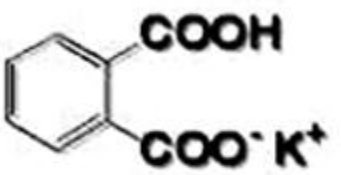
http://tieulun.hopto.org

Có thể điều chế dung dịch bão hòa NaOH ban đầu, sau đó lọc Na_2CO_3 không tan, hoặc thêm ion Ba^{2+} để kết tủa $BaCO_3$.

- Chuẩn hóa NaOH

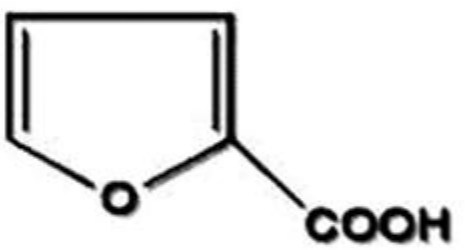
Dung dịch chuẩn thứ cấp được điều chế bởi chất chuẩn sơ cấp:

• KHP (potassium acid phthalate) là chất chuẩn thứ cấp thường được sử dụng.



KHP có MW = 204,2 g, độ tinh khiết cao, bền nhiệt và phản ứng nhanh với NaOH/KOH.

• Axit 2-furonic:



Axit 2-furonic mạnh hơn KHP, nó có $pK_a = 3,06$. Sử dụng axit 2-furonic cho điểm nhảy ngắn hơn so với KHP có $pK_a = 5,4$.

• Các axit

Các axit vô cơ HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ là các axit mạnh thường gây oxy hóa các hợp chất hữu cơ. Chúng ít được sử dụng như axit HCl.

5.3.2. Dung dịch chuẩn HCl

Axit HCl không phải là chất chuẩn sơ cấp. Nồng độ của HCl ban đầu xấp xỉ bằng 12M. Sau khi điều chế, phải được chuẩn hóa bằng chất chuẩn khác. Chất để chuẩn hóa axit HCl được gọi là chất chuẩn sơ cấp bao gồm:

• 4-aminopyridine

- Có độ tinh khiết cao và bền

- Khối lượng đương lượng thấp.

• Na_2CO_3

- Dùng khá phổ biến nhưng thường sinh ra CO_2 trong quá trình chuẩn độ, nên xác định điểm cuối khá phức tạp.

http://tieulun.hopto.org

- Chuẩn hóa HCl bằng dung dịch chuẩn NaOH.

5.3.3. Dung dịch đệm

Dung dịch đệm là dung dịch chứa hỗn hợp một cặp axit-baz liên hợp. Dung dịch đệm có khả năng chống lại sự tăng hay giảm pH, khi thêm vào một lượng axit hoặc kiềm.

Hoạt động của dung dịch đệm phụ thuộc vào sự ảnh hưởng của các ion theo nguyên lý Le Chatelier. Có nhiều loại dung dịch có đặc tính đệm. Hai loại dung dịch đệm thường sử dụng là:

1. Dung dịch của axit yếu và muối ion hòa tan của axit yếu (ví dụ như $CH_3COOH + NaCH_3COO$).
2. Dung dịch của baz yếu và muối ion hòa tan của baz yếu (ví dụ như $NH_3 + NH_4Cl$)

Các axit yếu và muối của axit yếu

Xét một dung dịch chứa axit acetic và natri acetat, muối ion tan của CH_3COOH. $NaCH_3COO$ phân ly hoàn toàn thành các ion, nhưng CH_3COOH chỉ bị ion hóa rất ít. Cả axit CH_3COOH và $NaCH_3COO$ là nguồn cung cấp ion CH_3COO^-. Sự phân ly hoàn toàn của $NaCH_3COO$ cho nồng độ CH_3COO^- lớn do vậy cân bằng ion sẽ chuyển dịch về phía trái, nghĩa là CH_3COO^- kết hợp với H_3O^+ để tạo thành CH_3COOH và nước, dẫn đến kết quả nồng độ của H_3O^+ trong dung dịch giảm xuống.

Để tính pH của dung dịch chứa lượng có ý nghĩa của axit yếu, HA, và muối hòa tan của nó, trước hết ta viết phương trình ion hóa của axit HA và hằng số phân ly, K_a của nó:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \tag{5.33}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{5.34}$$

Giải cho $[H_3O^+]$ ta có:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]} \tag{5.35}$$

Xét dung dịch trong đó nồng độ của cả axit yếu và anion của nó (dạng của muối thêm vào) có giá trị chấp nhận được (thường lớn hơn 0,050 M). Ở điều kiện này nồng độ của anion, $[A^-]$, trong dung dịch chủ yếu là do muối phân ly ra. Do vậy:

http://tieulun.hopto.org

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[axit]}{[muối]} \quad (5.36)$$

Lấy logarit hai vế, thu được:

$$log[H_3O^+] = logK_a + log\ \frac{[axit]}{[muối]} \quad (5.37)$$

Nhân hai vế với (-1) ta có:

$$-log[H_3O^+] = -logK_a - log\ \frac{[axit]}{[muối]} \quad (5.38)$$

Do muối của baz yếu phân ly hoàn toàn nên ta có thể thay [muối] bằng [baz]:

$$pH = pK_a + \log\frac{[Baz]}{[Axit]} \quad (5.39)$$

Đây là phương trình Henderson – Hasselbalch được sử dụng để tính pH của dung dịch đệm chứa axit và baz liên hợp với nó.

5.3.3.1. Một số phương pháp điều chế dung dịch đệm

a. Phương pháp trộn

Dung dịch đệm có thể được điều chế bằng cách trộn các dung dịch khác nhau. Khi các dung dịch được trộn lẫn, thể tích trong đó mỗi chất tan tăng lên, do vậy nồng độ sẽ thay đổi. Sự thay đổi nồng độ này phải được xem xét.

Ví dụ 5.10

Tính nồng độ H_3O^+ và pH của dung dịch đệm được điều chế bằng cách trộn 200 mL dung dịch NaF 0,10 M và 100 mL dung dịch HF 0,050 M. K_a đối với HF là $7{,}2.10^{-4}$.

Giải

Trước hết phải tính số mmol (hoặc số mol) của NaF và HF và sau đó tính nồng độ mol/L của mỗi chất tan sau khi trộn.Viết phương trình phản ứng của NaF và HF, biểu diễn nồng độ cân bằng bằng toán học và thay vào biểu thức K_a của HF.

Khi hai dung dịch loãng được trộn với nhau, giả thiết rằng thể tích của chúng là chất thêm. Thể tích của dung dịch mới sẽ là 300 mL. Trộn dung dịch của axit yếu với dung dịch muối của nó không tạo ra một chất mới bất kỳ. Do vậy ta sẽ tính pH đệm một cách trực tiếp theo số mmol hoặc (mol) của HF và NaF:

http://tieulun.hopto.org

? mmol NaF = 200 mL x [(0,10 mmol NaF)/mL = 20 mmol HF
? mmol HF = 100 mL x [(0,050 mmol HF)/mL = 5 mmol HF
} Trong 300 mL

Nồng độ mol/L của NaF và HF trong dung dịch là:

20 mmol NaF/300 mL = 0,067 M NaF

và 5 mmol/300 mL = 0,017 M HF

Sự thay đổi của nồng do phản ứng được biểu diễn bằng toán học như sau:

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$
$$0{,}067\ M \rightarrow 0{,}067\ M \quad 0{,}067\ M$$
$$HF + H_2O \rightarrow H_3O^+ + F^-$$
$$(0{,}017 - x)\ M \rightarrow x\ M \quad x\ M$$

Tổng $[F^-] = (0{,}067 + x)M$

Thay vào biểu thức K_a đối với HF:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(0{,}067 + x)}{(0{,}017 - x)} = 7{,}2.10^{-4}$$

Vì axit HF là axit yếu nên x có thể bỏ qua khi so sánh với 0,067 và 0,017. Do vậy ta có thể viết:

$$\frac{(x)(0{,}067)}{0{,}017} = 7{,}2.10^{-4} \Rightarrow x = 1{,}8.10^{-4}\ M = [H_3O^+] \Rightarrow pH = 3{,}74.$$

b. Phương pháp điều chỉnh pH

Ta thường cần dung dịch đệm có pH đã cho. Một phương pháp có thể điều chế dung dịch đệm liên quan đến sự thêm muối của baz yếu (hoặc axit yếu) vào dung dịch baz yếu (hoặc axit yếu).

Ví dụ 5.11

Tính số mol và số gam của NH_4Cl có thể sử dụng để điều chế 500 mL dung dịch đệm mà dung dịch đó chứa NH_3 0,1 M và có pH = 9,15.

Giải

Biến đổi pH thành $[OH^-]$ như đã trình bày ở chương 3. Viết phương trình đối với phản ứng của NH_4Cl và NH_3 và biểu diễn nồng độ lúc cân bằng. Tiếp theo, thế vào biểu thức K_b và giải cho $[NH_4Cl]$.

http://tieulun.hopto.org

Vì pH của dung dịch đệm là 9,15, pOH = 14,0 – 9,15 = 4,85. Do vậy $[OH^-] = 10^{-pOH} = 1{,}4.10^{-5}$ M. Gọi x là số mol/L cần thiết của NH_4Cl. Vì $[OH^-] = 1{,}4.10^{-5}$ M được sinh ra do ion hóa NH_3. Các phương trình nồng độ cân bằng được biểu diễn như sau:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$x\ M \rightarrow x\ M + xM$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$(0{,}1 - 1{,}4.10^{-5})$ M $\quad 1{,}4.10^{-5}$ M $\quad 1{,}4.10^{-5}$ M

Tổng: $(x + 1{,}4.10^{-5})$ M

Thế vào phương trình biểu diễn hằng số baz, K_b, sẽ tính được nồng độ ammonia, $[NH_4^+]$:

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1{,}8.10^{-5} \qquad (5.40)$$

$$= \frac{(x + 1{,}4.10^{-5})(1{,}4.10^{-5})}{0{,}10 - 1{,}4.10^{-5}}$$

NH_4Cl phân ly hoàn toàn, do vậy $x >> 1{,}4.10^{-5}$, $(x + 1{,}4.10^{-5}) \approx x$

$$\frac{(x)(1{,}4.10^{-5})}{0{,}10} = 1{,}8.10^{-5} \quad x = 0{,}13\ M = [NH_4^+] = M_{NH_4Cl}$$

Tính số mol của NH_4Cl lấy để điều chế 500 mL (0,5 L) dung dịch đệm

$$?\,mol\ NH_4Cl = 0{,}50\ L \times \frac{0{,}13\ mol\ NH_4Cl}{L} = 0{,}065\ mol\ NH_4Cl$$

$$?\,g\ NH_4Cl = 0{,}065\ mol \times \frac{53{,}5\ g\ NH_4Cl}{mol\ NH_4Cl} = 3{,}5\ g\ NH_4Cl$$

Từ kết quả trên, dung dịch đệm có pH = 9,15 được điều chế bằng cách thêm 3,5 g NH_4Cl vào bình định mức 500 mL và hòa tan bằng dung dịch 0,01 M NH_3, định mức tới vạch bằng chính dung dịch này.

c. Điều chế dung dịch đệm bằng cách trung hòa từng phần

Dung dịch đệm có thể điều chế bằng cách trung hòa axit yếu bằng baz mạnh đến pH cần thiết. Ví dụ, NaOH là một baz mạnh, phản ứng với axit acetic, CH_3COOH tạo thành natri acetat, $NaCH_3COO$. Nếu lượng dư

http://tieulun.hopto.org

thích hợp của axit vẫn tồn tại sau khi NaOH đã phản ứng thì lượng dư axit acetic và $NaCH_3COO$ sẽ tạo thành dung dịch đệm.

Ví dụ 5.12

Tính pH của dung dịch thu được bằng cách trộn 400 mL dung dịch axit acetic 0,20 M và 100 mL dung dịch NaOH 0,30 M.

Giải

Trước hết ta tính có bao nhiêu lượng axit yếu được trung hòa. Số milimol của CH_3COOH và NaOH trộn lẫn được tính như sau:

$$\text{mmol } CH_3COOH = (0{,}20 \text{ mmol/mL}) \times 400 \text{ mL} = 80{,}0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = (0{,}30 \text{ mmol/mL}) \times 100 \text{ mL} = 30{,}0 \text{ mmol}$$

Không đủ NaOH để trung hòa tất cả CH_3COOH, do vậy phản ứng của NaOH sẽ bị hạn chế.

	$NaOH$	+ CH_3COOH	→ $NaCH_3COO$	+ H_2O
Ban đầu:	30,0 mmol	80,0 mmol	0	-
Thay đổi:	- 30,0 mmol	- 30,0 mmol	+ 30,0 mmol	-
Sau phản ứng:	0,0 mmol	50,0 mmol	30,0 mmol	

Vì $NaCH_3COO$ là muối tan, nó cho dung dịch 30,0 mmol CH_3COO^-. Dung dịch này chứa lượng có ý nghĩa CH_3COOH chưa bị trung hòa và lượng có ý nghĩa baz liên hợp CH_3COO^-. Đây là dung dịch đệm nên có thể sử dụng phương trình Henderson-Hasselbalch để xác định pH.

$$pH = pK_a + log\frac{mmol\ baz\ liên\ hợp}{mmol\ axit} = pK_a + log\frac{mmol\ CH_3COO^-}{mmol\ CH_3COOH}$$

$$= 4{,}74 + log\frac{30{,}0}{50{,}0} = 4{,}74 + \log(0{,}60) = 4{,}74 + (-0{,}222) = 4{,}52$$

5.3.3.2. Ảnh hưởng của axit và baz khi thêm vào dung dịch đệm

Để hiểu rõ ảnh hưởng của axit và baz đến dung dịch đệm, chúng ta hãy nghiên cứu ví dụ sau đây.

Thêm mỗi lần 10 ml dung dịch HCl 0,1 M (tổng dung dịch HCl = 100 ml) vào 100 ml của các dung dịch sau đây:

1. Nước tinh khiết có pH = 7
2. Dung dịch chứa axit HA 1,0 M, 1,0 M A^-, $pK_a = 7{,}0$

Xác định pH trong dung dịch mỗi lần thêm vào.

Ban đầu pH của mỗi dung dịch bằng 7. Sau khi thêm 10 ml HCl 1,0 M.

http://tieulun.hopto.org

Đối với nước tinh khiết:

$$[H_3O^+] = \frac{(10ml)(1{,}0M)}{(110ml)} = 0{,}091$$

pH = 1,04

Từ kết quả pH, có thể thấy khi thêm 10 ml HCl 1,0 M vào 100 ml nước tinh khiết, pH của dung dịch thay đổi rất lớn.

Đối với dung dịch đệm, thêm 10 ml 1,0 M vào hệ đệm. Nồng độ ban đầu của cả axit và hệ baz liên hợp là 0,1M. Khi thêm vào 10 ml HCl, axit sẽ phản ứng với baz liên hợp, chuyển nó thành axit. Sau khi thêm vào ta sẽ có 0,09 mol dạng baz và 0,11 mol dạng axit.

pH của dung dịch sau khi thêm 10 ml HCl 1M được xác định:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 7{,}00 + \log\frac{0{,}09mmol}{1{,}1mmol} = 6{,}91$$

Có thể thấy pH thay đổi rất ít.

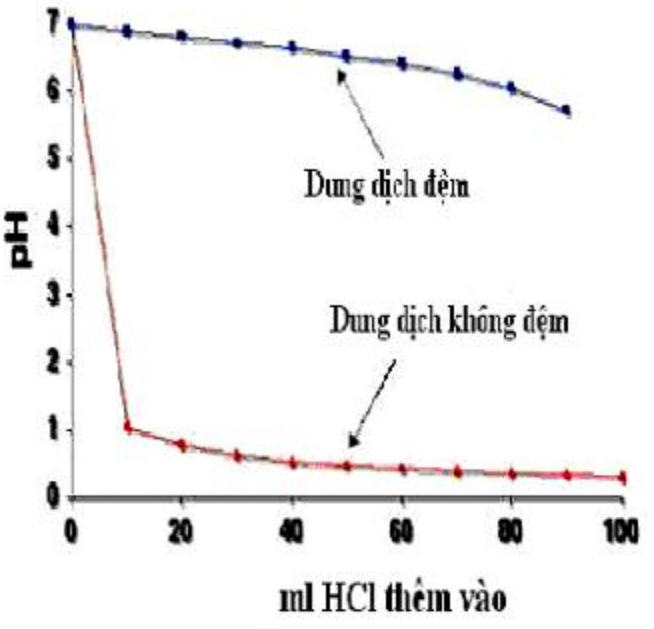
Lần lượt thêm dung dịch HCl 1M vào dung dịch, tương tự ta có bảng kết quả về pH với dung dịch không có đệm và dung dịch có đệm sau đây (bảng 5.4).

Bảng 5.4. *Sự thay đổi của pH khi thêm axit HCl 1 M vào dung dịch đệm và không đệm có pH ban đầu bằng 7*

mL HCl thêm vào	**pH**	
	Không đệm	Đệm
0	7,00	7,00
10	1,04	6,91
20	0,78	6,82
30	0,64	6,73
40	0,54	6,63
50	0,48	6,52
60	0,43	6,40
70	0,39	6,25
80	0,35	6,05
90	0,32	5,72

http://tieulun.hopto.org

Kết quả được biểu diễn trên đồ thị hình 5.11.



Hình 5.11. *Sự thay đổi pH khi thêm HCl 1M vào dung dịch đệm và không đệm*

Khi thêm 100 mL dung dịch HCl vào 100 ml dung dịch đệm, toàn bộ baz liên hợp A^- chuyển thành HA. Tính pH của dung dịch dựa vào K_a:

$$K_a = 1{,}00.10^{-7} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Nếu chỉ tính cho sự pha loãng:

$$1{,}0\ M = [HA] + [A^-]$$

$[A^-]$ không đáng kể so với [HA]. Như vậy công thức pH đơn giản là của axit yếu.

pH sau khi thêm 100 mL HCl 1M

$$[H^+] = (K_a \times [HA])^{1/2}$$

$$= (10^{-7} \times 1{,}0)^{1/2} = 3{,}6 \times 10^{-4},\ pH = 3{,}5$$

Như vậy khi thêm 100 mL HCl 1,0M, pH giảm rõ rệt. Nghĩa là đã vượt quá khả năng đệm của hệ.

Rõ ràng rằng một đệm chỉ có khả năng giới hạn làm giảm sự thay đổi pH. Giá trị pK_a xác định vùng tại đó, đệm được sử dụng và nồng độ của hệ đệm xác định bao nhiêu axit hoặc baz có thể thêm vào mà không thay đổi pH.

5.3.3.3. Dung tích đệm

Dung tích đệm là số mol của axit mạnh hoặc baz mạnh gây cho 1 L dung dịch đệm thay đổi pH một đơn vị. Ta có:

http://tieulun.hopto.org

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

nên:

$$+1 = \log\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (5.41)$$

Ví dụ 5.13

Xác định dung tích đệm của hỗn hợp axit yếu 1:1 có nồng độ như sau:1,0 M, 0,5 M, 0,1M, 0,05M, 0,01M.

Giải

Giả sử [HA] = [A^-] = C, C – nồng độ ban đầu của axit hoặc baz. Dung tích đệm sẽ được xác định bởi công thức:

$$1 = \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$[A^-] = 10\,[HA]$

$[A^-] = 2C - [HA]$

$[HA] = 0{,}22C$

Nồng độ, M	Dung tích đệm, mol
1,0	0,22
0,5	0,11
0,1	0,022
0,05	0,011
0,01	0,0022

Dung tích đệm sẽ nhỏ hơn nếu dung dịch axit – baz không phải tỷ lệ 1: 1 ban đầu.

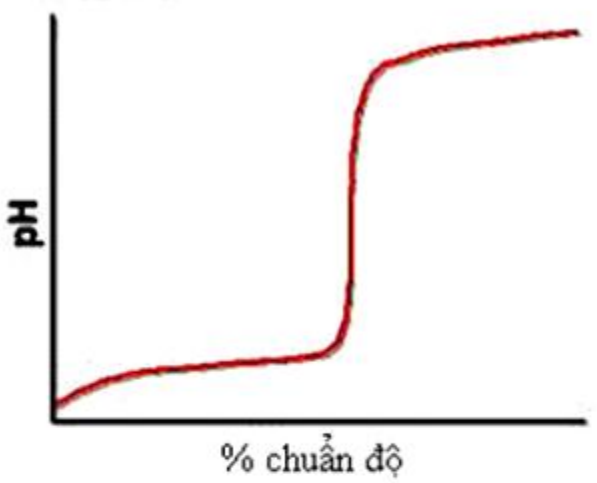
5.3.4. Đường cong chuẩn độ axit – baz

Có bốn dạng chuẩn độ đối với axit và baz:

- Axit mạnh với baz mạnh
- Axit yếu với baz mạnh
- Baz mạnh với axit mạnh
- Baz yếu với axit mạnh

http://tieulun.hopto.org

Ngoài các chỉ thị có thể sử dụng để xác định điểm cuối, sử dụng điện cực pH là một cách tốt nhất để kiểm soát chuẩn độ axit – baz. Đường cong chuẩn axít- baz có dạng trong hình 5.12.



Hình 5.12. *Đường cong chuẩn độ axit-baz*

5.3.4.1. Chuẩn độ axit mạnh với baz mạnh

Phản ứng chuẩn độ:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad (5.42)$$

a.Trước điểm tương đương.

pH của mẫu được xác định:

$$[H_3O^+] = \frac{\text{mmol của axit} - \text{mmol của baz}}{\text{Tổng thể tích}}$$

Tại điểm tương đương:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$pK_w = 14 = pH + pOH$$

$$pH = 7$$

b. Sau điểm tương đương

Qua điểm tương đương, không còn bất kỳ một lượng axit và tất cả đều được pha loãng.

$$[OH^-] = \frac{\text{mmol của kiềm dư}}{\text{Tổng thể tích}} \qquad (5.43)$$

$$pH = 14 - pOH$$

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ 5.14

Xây dựng đường cong chuẩn đối với chuẩn độ 100 ml HCl 0,1 M bằng 0,1M NaOH

Chuẩn 0%:

$$pH = -\log(0,1) = 1$$

Sau khi thêm 10 ml NaOH:

$$[H_3O^+] = \frac{(100\ ml)(0,10\ M) - (10\ ml)(0,10\ M)}{100\ ml + 10\ ml}$$

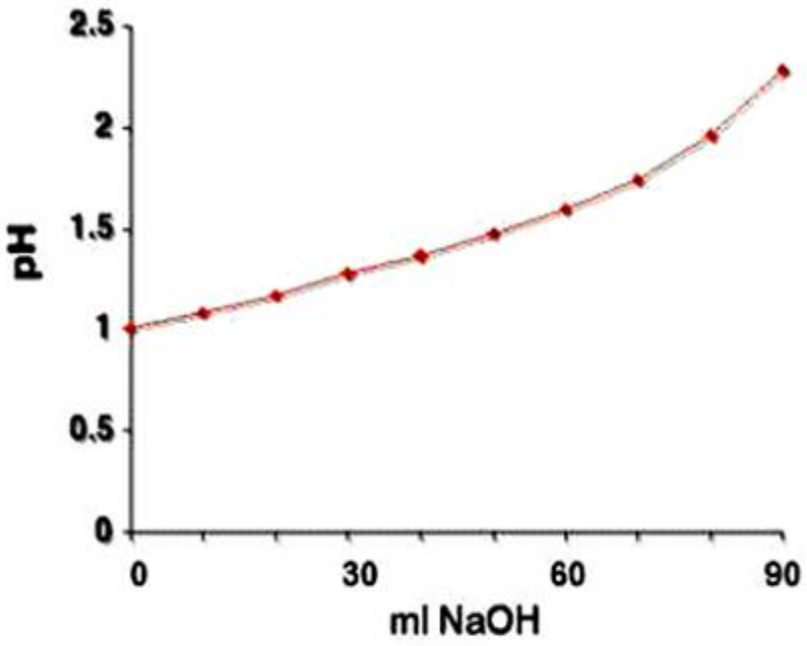
$$= 0,082\ M,\ pH = 1,09$$

Lần lượt thêm vào 20, 30, 40 mL… NaOH, pH của dung dịch được xác định. Kết quả đưa ra trong bảng 5.5. Đường cong chuẩn độ được biểu diễn trên đồ thị hình 5.13.

Bảng 5.5. *Kết quả chuẩn độ HCl bằng NaOH*

mL của chất chuẩn	Tổng thể tích (mL)	$[H_3O^+]$	pH
0	100	0,10	1,00
10	110	0,082	1,09
20	120	0,067	1,17
30	130	0,054	1,28
40	140	0,043	1,37
50	150	0,033	1,48
60	160	0,025	1,60
70	170	0,018	1,74
80	180	0,011	1,96
90	190	0,0053	2,28

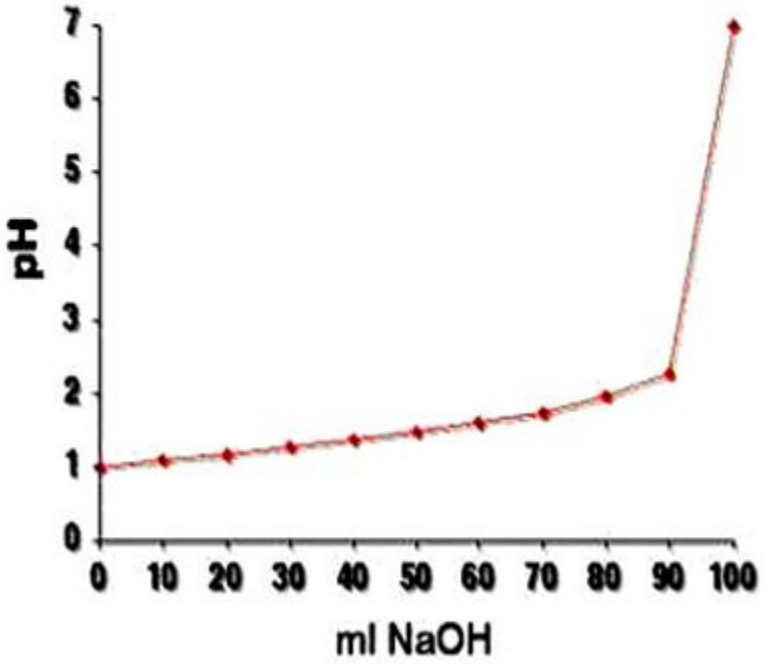
http://tieulun.hopto.org



Hình 5.13. *Đường cong chuẩn độ axit-baz trước điểm tương đương*

Chuẩn độ 100%

Đạt được điểm tương đương nghĩa là pH = 7. Có thể thấy khi chuẩn 90% chất chuẩn, pH thay đổi chỉ 1,28 đơn vị. Khi chuẩn đạt 100%, pH thay đổi rất nhanh, 4,72 đơn vị pH (hình 5.14).



Hình 5.14. *Đường cong chuẩn độ axit-baz đạt đến điểm tương đương*

Sau điểm tương đương

Sau điểm tương đương chỉ tính cho sự pha loãng chất chuẩn.

10 mL sau điểm tương đương:

$$[OH^-] = 0{,}10\ M\ \frac{10\ mL}{210\ mL}$$

$$= 0{,}0048\ M$$

http://tieulun.hopto.org

$[OH^-] = 0,10$ M

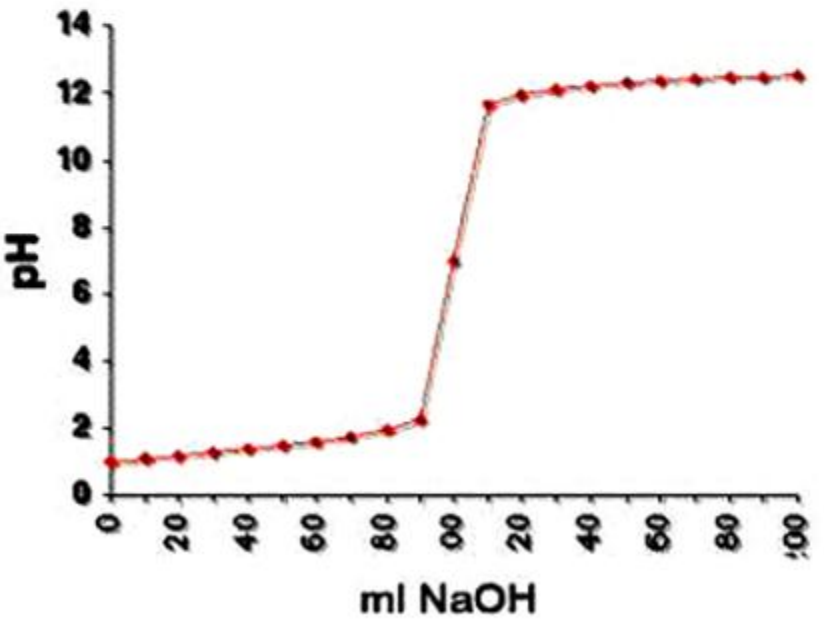
pOH = 2,32

pH = 14 – 2,32 = 11,68

Lần lượt thêm dung dịch với 20mL, 30mL…, kết quả của pH thu được đưa ra trong bảng 5.6. Đồ thị biểu diễn pH theo mL NaOH tiêu tốn được minh họa trong hình 5.15. Nếu chuẩn độ baz mạnh với axit mạnh ta có dạng đường cong chuẩn độ ngược lại (hình 5.16).

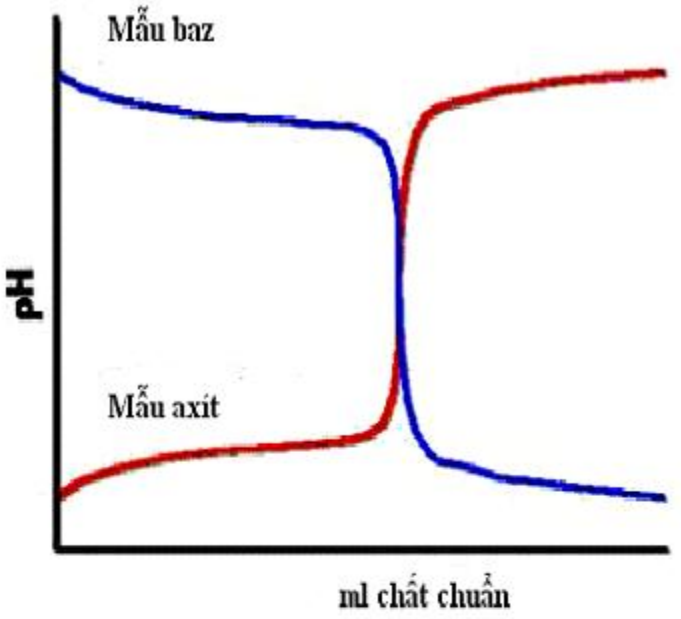
Bảng 5.6. *Kết quả chuẩn độ sau điểm tương đương*

mL chất chuẩn	Tổng thể tích	$[OH^-]$	pH
110	210	0,0048	11,68
120	220	0,0091	11,96
130	230	0,013	12,11
140	240	0,017	12,23
150	250	0,020	12,30
160	260	0,023	12,36
170	270	0,026	12,41
180	280	0,029	12,46
190	290	0,031	12,49
200	300	0,033	12,52



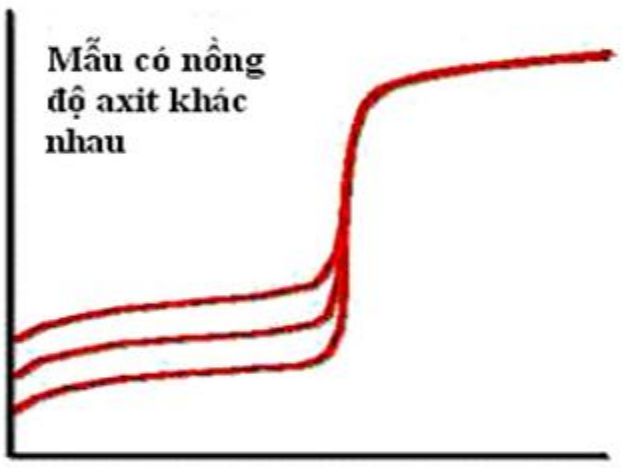
Hình 5.15. *Đường cong chuẩn độ biểu diễn sự thay đổi của pH theo thể tích NaOH tiêu tốn*

http://tieulun.hopto.org



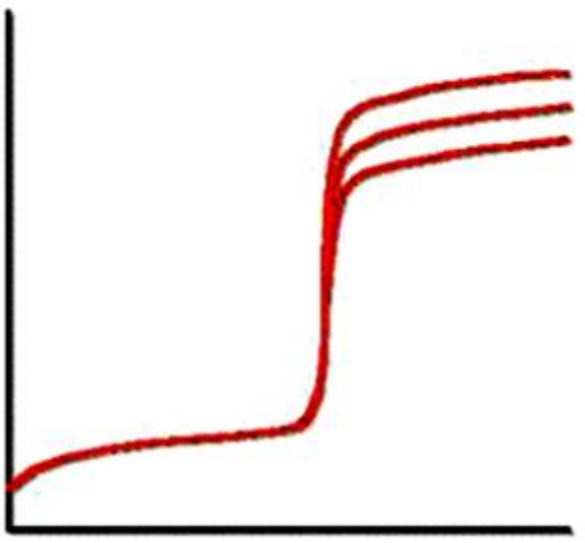
Hình 5.16. *Đường cong chuẩn độ axit bằng baz và chuẩn độ baz bằng axit*

Trong chuẩn độ axit mạnh với baz mạnh, nồng độ của mẫu và chất chuẩn ảnh hưởng đến dạng của bước nhảy pH. Khi nồng độ axit giảm, sẽ có bước nhảy pH nhỏ (hình 5.17).



Hình 5.17. *Ảnh hưởng của nồng độ axit đến bước nhảy pH*

kết quả tương tự khi nồng độ của chất chuẩn giảm xuống (hình 5.18).



Hình 5.18. *Ảnh hưởng của nồng độ chất chuẩn baz đến bước nhảy pH*

Nồng độ tốt nhất trong chuẩn độ axit baz từ 0,05 – 0,1M.

http://tieulun.hopto.org

5.3.4.2. Chuẩn độ axit yếu hoặc baz yếu

Chuẩn độ axit yếu hoặc baz mạnh với chất chuẩn mạnh tương đối phức tạp so với chuẩn độ axit mạnh với baz mạnh, do trong hệ chuẩn độ xuất hiện các cặp axit và baz liên hợp và sự tương đương của chúng. Ví dụ:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (5.44)$$

(axit) (baz)

Trước hết, xét chuẩn độ một axit yếu với baz mạnh hoặc một baz yếu với một axit mạnh.

- Xác định một số vùng đối với đường cong chuẩn
- Sử dụng các mối quan hệ K_a hoặc K_b trong tính toán

Tại 0% chuẩn độ

Nếu mẫu là axit:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Tại điểm này: $[H_3O^+] = [A^-]$

Có thể tính $[H_3O^+]$ bằng phương trình bậc hai hoặc tính gần đúng. Cuối cùng ta tính được pH.

Nếu mẫu là baz:

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

Tại điểm này $[OH^-] = [HA]$

Xác định pOH

$$pH = 14 - pOH$$

Chuẩn độ từ 5 – 95% chuẩn

Trong vùng này, pH là một hàm của giá trị K và tỷ số của dạng axit và baz tạo thành.

Để biểu diễn cân bằng trong các vùng này, phương trình Henderson – Hasselbalch đượ sử dụng.

Bắt đầu với axit:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (5.45)$$

http://tieulun.hopto.org

Bắt đầu với baz:

$$pH = 14 - (pK_b + \log\frac{[HA]}{[A^-]}) \quad (5.46)$$

Có thể tính được pH một cách đơn giản khi lấy giá trị theo % chuẩn:

Đối với mẫu axit, ta sử dụng công thức:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK_a} + \log\frac{\text{\% chuẩn độ}}{100 - \text{\% chuẩn độ}} \quad (5.47)$$

Sau đó giới hạn và giản ước nếu K_a hoặc $K_b > 10^{-3}$.

Chuẩn độ 100% (điểm tương đương)

Tại điểm tương đương, ta có thể chuyển toàn bộ mẫu thành các dạng liên hợp.

Qua điểm tương đương (> 100 %)

Phương pháp tính giống như trong trường hợp chuẩn độ axit mạnh và baz mạnh.

Ví dụ 5.15

Chuẩn độ 100 ml dung dịch axit benzoic bằng dung dịch NaOH 0,1M. Xây dựng đường cong chuẩn độ.

Đối với axit benzoic:

$K_a = 6{,}31.10^{-5}$

$pK_a = 4{,}20$

Tại 0% chuẩn:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$[H_3O^+] = [A^-]$

$[HA] + [A^-] = 0{,}01\ M$

Giả sử $[A^-]$ không đáng kể so với [HA]:

$$K_a = 6{,}31.10^{-5} = \frac{X^2}{0{,}10}$$

http://tieulun.hopto.org

$$X = \sqrt{(6{,}31.10^{-5})(0{,}10)}$$

$$= 0{,}025 \text{ M}$$

$$pH = 2{,}60$$

Tại 10% chuẩn:

Sử dụng phương trình Henderson – Hasselbalch theo % chuẩn.

$$pH = pK_a + \log \frac{\%\text{ chuẩn độ}}{100 - \%\text{ chuẩn độ}}$$

$$pH = 4{,}20 + \log(10/90) = 3{,}25$$

Bằng cách như vậy ta có thể tính pH ở các điểm khác nhau...

Kết quả tính pH tại các điểm % chuẩn của axit yếu hoặc baz yếu đưa ra trong bảng 5.7.

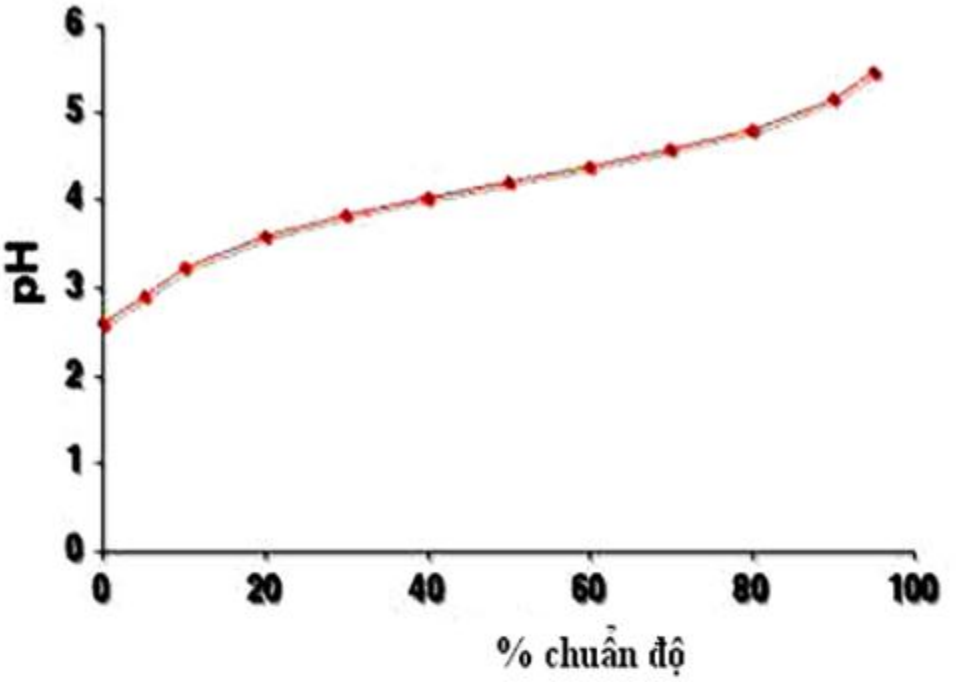
Chú ý: Tại 50 % chuẩn độ: $pH = pK_a$.

Từ các kết quả thu được có thể thấy khi chuẩn độ từ 10% đến 90 % chỉ thay đổi 1,91đơn vị pH. Đồ thị đường cong chuẩn trong hình 5.19.

Bảng 5.7. *Kết quả tính pH theo % chuẩn của axit yếu*

% chuẩn	pH
0	2,60
10	3,24
20	3,60
30	3,83
40	4,02
50	4,20
60	4,38
70	4,57
80	4,80
90	5,15

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.19. *Đường cong chuẩn độ trước điểm tương đương của axit yếu hoặc baz yếu*

Tại 100% chuẩn độ:

Tại điểm này, thực sự tất cả axit được chuyển thành baz liên hợp – benzoate. Để tính pH phải sử dụng mối liên quan trong phương trình K_b.

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

$$K_b = K_W/K_a = 1{,}58.10^{-10}$$

Tại điểm tương đương: $[HA] = [OH^-]$

$[HA] + [A^-] = 0{,}05$ M (mẫu được pha loãng tới 200 mL)

Giả sử nồng độ của axit benzoic không đáng kể với nồng độ benzoate:

$$K_b = 1{,}58.10^{-10} = \frac{X^2}{0{,}050}$$

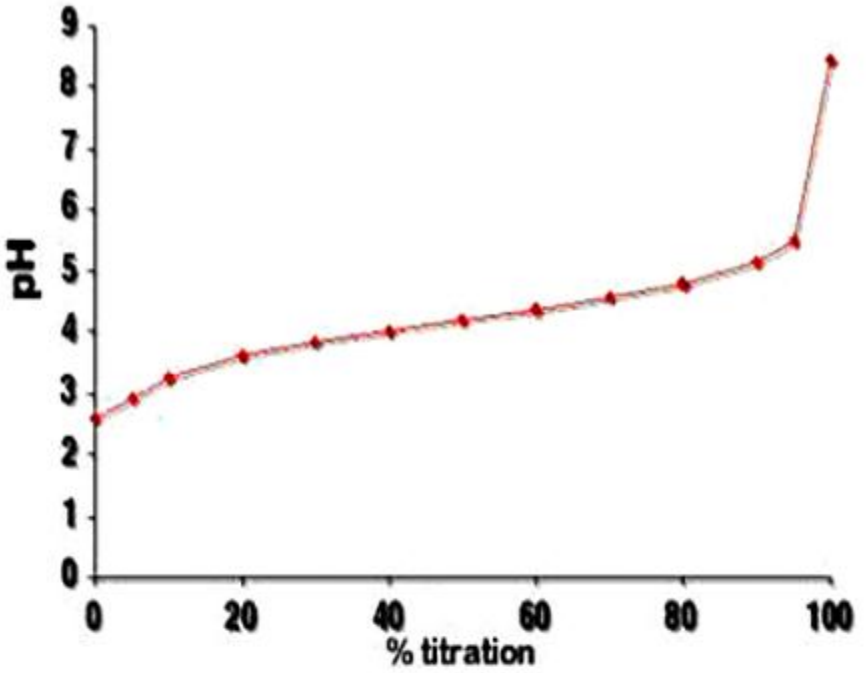
$$X = \sqrt{(1{,}58.10^{-10})(0{,}050)}$$

$$= 2{,}81.10^{-6}$$

$$pOH = 5{,}55 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 8{,}45$$

Đường cong chuẩn độ được minh họa trong hình 5.20:

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.20. *Đường cong chuẩn độ axit yếu bằng baz mạnh đạt tới điểm tương đương*

Qua điểm tương đương:

Tại điểm này chỉ quan tâm đến sự pha loãng. 10% qua điểm tương đương (10 ml dư):

$$[OH^-] = 0{,}10\ M$$
$$= 0{,}0048\ M$$
$$pOH = 2{,}32$$
$$pH = 14 - 2{,}32 = 11{,}68$$

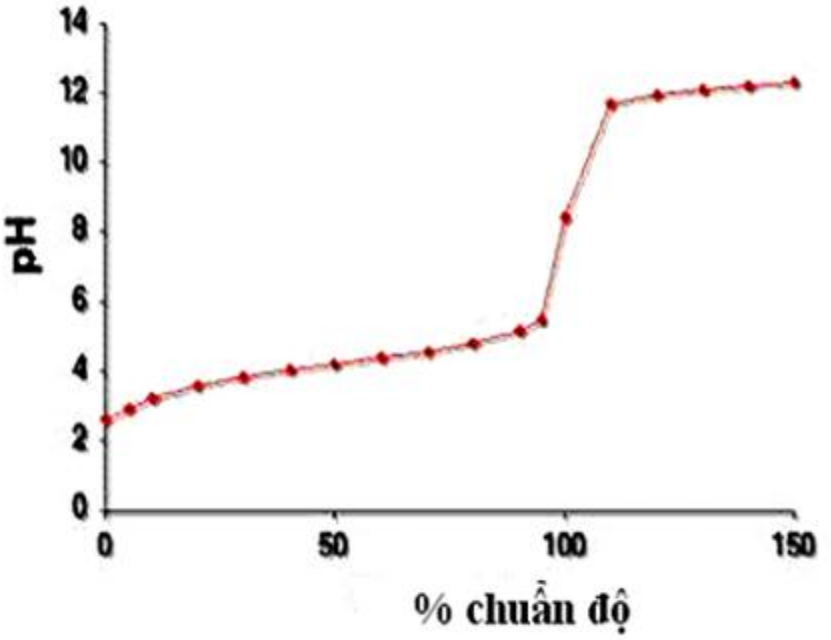
Tương tự, lượng kiềm cho vào lần lượt 20, 30 mL…, các giá trị pH và pOH tính được đưa ra trong bảng 5.8.

Bảng 5.8. *Kết quả tính giá trị pH*

mL chất chuẩn	Tổng thể tích	$[OH^-]$	pH
110	210	0,0048	11,68
120	220	0,0091	11,96
130	230	0,013	12,11
140	240	0,017	12,23
150	250	0,020	12,30

Đồ thị biểu diễn đường cong chuẩn độ của axit yếu hoặc baz yếu đưa trong hình 5.21.

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.21. *Đường cong chuẩn độ hoàn chỉnh của axit yếu bằng baz mạnh*

5.3.4.3. Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ axit-baz

Các chất chỉ thị axit –baz là những axit hoặc baz có màu mạnh:

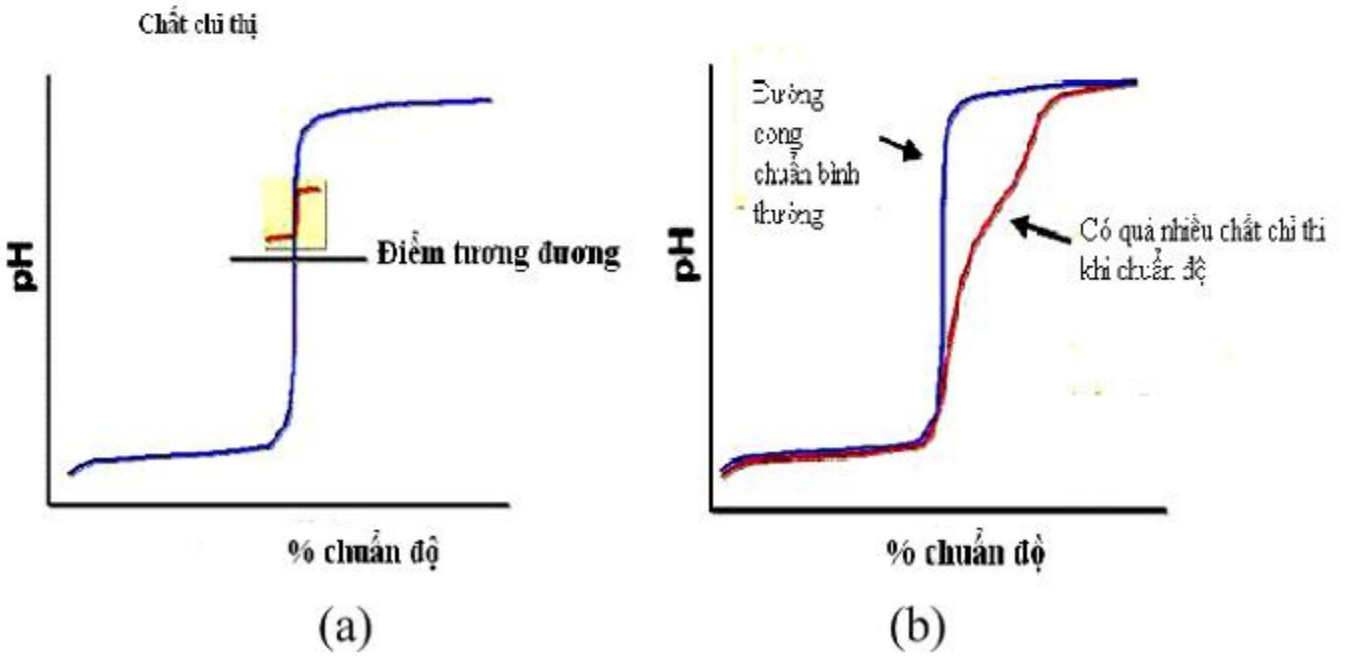
$$HIndic \rightleftharpoons Indic$$

màu 1 màu 2

Chúng có thể thay đổi từ một màu tới nhiều màu phụ thuộc vào pH. Methyl đỏ - vàng tới da cam thành đỏ. Hoặc từ không màu tới có màu. phenolphthalein (không màu tới màu hồng)..

Trong thời gian chuẩn độ axit – baz, chất chỉ thị hoạt động như là một axit yếu hoặc baz bổ sung. Tất nhiên, nó phải yếu hơn chất cần phân tích.

Chất chỉ thị trong chuẩn độ axit – baz chỉ sử dụng một lượng nhỏ như vậy sẽ không ảnh hưởng đến đường cong chuẩn độ. Chất chỉ thị sử dụng phải cho màu, có thể phân biệt rõ rệt. Ảnh hưởng của chất chỉ thị đến đường cong chuẩn độ được minh họa trong hình 5.22 a và 5.22 b.



Hình 5.22 (a) và (b). *Ảnh hưởng của chất chỉ thị đến đường cong chuẩn độ*

http://tieulun.hopto.org

Lựa chọn chất chỉ thị

Cho sự thay đổi màu rõ rệt khi chỉ sử dụng một lượng nhỏ nhất. Hầu hết mắt người nhận biết khi 1/10 chất chỉ thị biến đổi. pH của 1/10 chất chỉ thị biến đổi nếu như trong điều kiện axit:

$$pH = pK_A + \log\frac{1}{10} = pK_A - 1 \qquad (5.48)$$

nếu là dung dịch kiềm:

$$pH = pK_a + \log\frac{10}{1} = pK_a + 1 \qquad (5.49)$$

Ở các điều kiện này vùng dịch chuyển đối với chất chỉ thị $pK_a = \pm 1$.

Một cách lý tưởng, chọn pK_a của chỉ thị lớn hơn pK_a của dung dịch axit và nhỏ hơn trong dung dịch kiềm. Bảng 5.9 đưa ra một số chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ axit – baz.

Bảng 5.9. *Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ axit – baz*

Chỉ thị	Vùng thay đổi pH	màu
Bromophenol Blue	6,2 – 7,6	Vàng – xanh
Methyl Orange	3,1 – 4,4	Đỏ - vàng da cam
Methyl Red	4,2 – 6,2	Đỏ - vàng
Bromothymol Blue	6,2 – 7,6	Vàng – xanh
Cresol Purple	7,6 – 9,2	Vàng – hồng
Phenolphalein	8,3 - 10	Không màu – đỏ
Thymolphthaleine	9,3 - 10,5	Không màu – xanh
Alizerin Yellow GG	10- 12	Vàng – đỏ

5.3.5. Chuẩn độ axit-baz phức tạp

Nhiều axit và baz chứa nhiều thành phần khác nhau có thể tham gia trong quá trình chuẩn độ.

Ví dụ:

Axit H_3PO_4, H_2CO_3, axit $H_2C_2O_4$...

Baz: các diamin, các anion của polyaxit...

Axit H_2A trong dung dịch nước phân ly:

http://tieulun.hopto.org

$$H_2A \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} HA^- \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} A^{2-} \quad (5.50)$$

Trong quá trình chuẩn với baz H_2A, HA^- chuyển thành A^{2-}, để cho thuận tiện, tách thành hai giai đoạn riêng biệt và sẽ có đường cong chuẩn.

Đã biết hằng số axit, K_a của mỗi một nấc:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Cân bằng khối lượng:

$$CH_2A = [H_2A] + [HA^-] + [A^-] \quad (5.51)$$

Cân bằng điện tích:

$$[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^-] \quad (5.52)$$

Giả sử nếu $K_{a1}/K_{a2} > 10^3$, thì ảnh hưởng của sự phân ly nấc thứ hai có thể bỏ qua khi chuẩn độ H_2A.

Ví dụ chuẩn độ axit H_3PO_4,

Axit phosphoric trong nước phân ly với các hằng số axit như sau:

$$H_3PO_4 \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} \overset{K_{a3}}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} \quad (5.53)$$

$$K_{a1} = 7{,}5.10^{-3} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (5.54)$$

$$K_{a2} = 6{,}0.10^{-8} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (5.55)$$

$$K_{a3} = 4{,}8.10^{-13} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (5.66)$$

Ta có:

$$K_{a1}/K_{a2} = 7{,}5.10^{-3} / 6{,}0.10^{-8} = 1{,}25.10^5$$

$$K_{a2}/K_{a3} = 6{,}0.10^{-8} / 4{,}8.10^{-13} = 1{,}25.10^5$$

http://tieulun.hopto.org

Từ các tỷ số trên có thể xử lý riêng biệt các nấc trong quá trình chuẩn độ. Một số đa axit với các hằng số axit được đưa ra trong bảng 5.10.

Bảng 5.10. *Một số các đa axit*

Axit	**pK_{a1}**	**pK_{a2}**	**K_{a1}/K_{a2}**
Adipic	4,4	5,3	7,9
Carbonic	6,4	10,3	7,9.103
Fumaric	3,0	4,4	25
Maleic	2,0	6,3	$2,0.10^4$
Malonic	2,8	5,7	794
Oxalic	1,1	4,3	$1,6.10^3$
Salicylic	3,0	13,4	$2,5.10^{10}$
Sulfurous	1,9	7,2	$2,0.10^5$
Tartaric	3,0	4,4	25

5.3.5.1. Đường cong chuẩn độ

Xây dựng đường cong chuẩn 25,0 ml Na_2CO_3 0,1M với dung dịch HCl 0,1M.

Ta có:

$$K_{b1} = 2,00.10^{-4} = \frac{[OH^-][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \qquad (5.57)$$

$K_{b1}/K_{b2} = 8,00.10^3$

Từ tỷ số K_{b1}/K_{b2} ta có thể xử lý riêng rẽ từng nấc:

1. pH ban đầu

Vì H_2CO_3 đóng góp không đáng kể, do vậy:

$$K_{b1} = 2,00.10^{-4} = \frac{[OH^-][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$[OH^-] = [CO_3^{2-}]$

$[HCO_3^-] = 0,1000\ M - [CO_3^{2-}]$

Biểu diễn K_{b1} theo $[OH^-]$:

http://tieulun.hopto.org

$$K_{b1} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}1000 - [OH^-]}$$

Giả sử $[OH^-] << 0{,}1$,

$$[OH^-] = (0{,}1000\ K_{b1})^{1/2} = 0{,}00447\ M$$

$$pOH = -\log(0{,}00447) = 2{,}35$$

$$pH = 14 - pOH = 11{,}65$$

2. Vùng đệm thứ nhất, chuẩn 5 – 95% CO_3^{2-}

Vì pH trong vùng này chỉ phụ thuộc vào tỷ lệ CO_3^{2-} và HCO_3^-, sử dụng phương trình Henderson – Hasselbalch để tính pH:

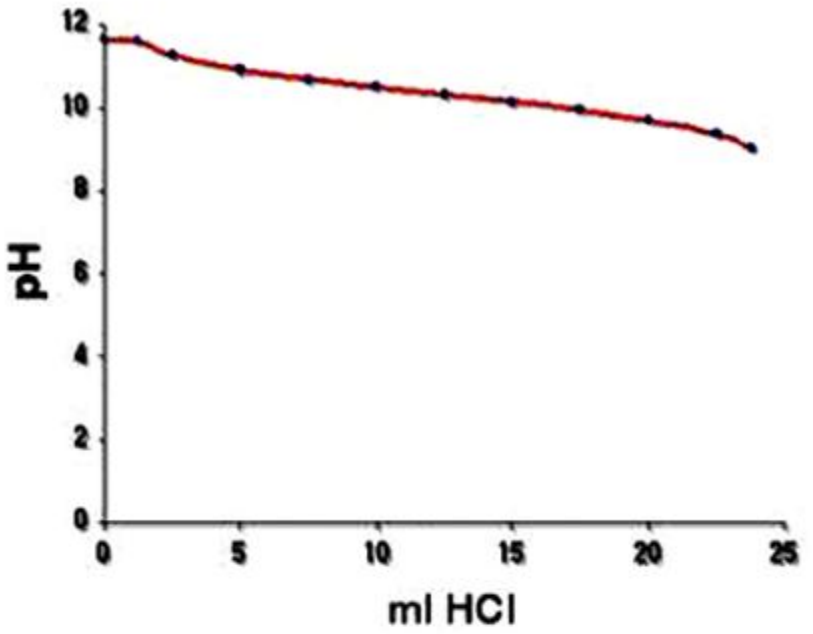
$$pH = pK_{a2} + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \qquad pK_{a2} = 14 - pK_{b1}$$

Lần lượt thêm 2,5, 5… ml axit HCl vào 25 ml dung dịch Na_2CO_3, ta tính được các giá trị pH đưa ra trong bảng 5.11 và đường cong chuẩn độ được minh họa trong hình 5.23.

Bảng 5.11. *Kết quả chuẩn độ trước điểm tương đương*

mL HCl	% chuẩn độ (trước điểm tương đương thứ nhất)	pH
0,0	0	11,65
2,5	10	11,25
5,0	20	10,90
7,5	30	10,67
10,0	40	10,48
12,5	50	10,30
15,0	60	10,12
17,5	70	9,93
20,0	80	9,70
22,5	90	9,35

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.23. *Đường cong chuẩn độ $CaCO_3$ bằng HCl trước điểm tương đương*

3. Điểm tương đương thứ nhất

Tại điểm tương đương thứ nhất, chủ yếu tồn tại bicarbonat, sử dụng phương trình gần đúng để xác định pH ở điểm tương đương.

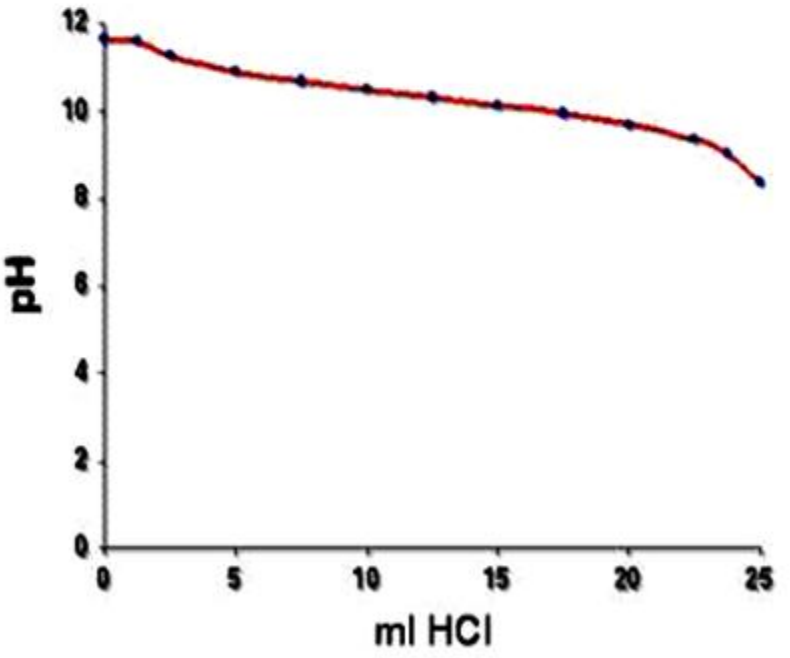
$$\text{pH} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \qquad (5.58)$$

Ở điểm tương đương thứ nhất:

$pK_{a1} = 6{,}40$

$pK_{a2} = 10{,}30$; pH $= (6{,}40 + 10{,}30) / 2 = 8{,}35$

Đường cong chuẩn độ tại vùng này được biểu diễn trong hình 5.24.

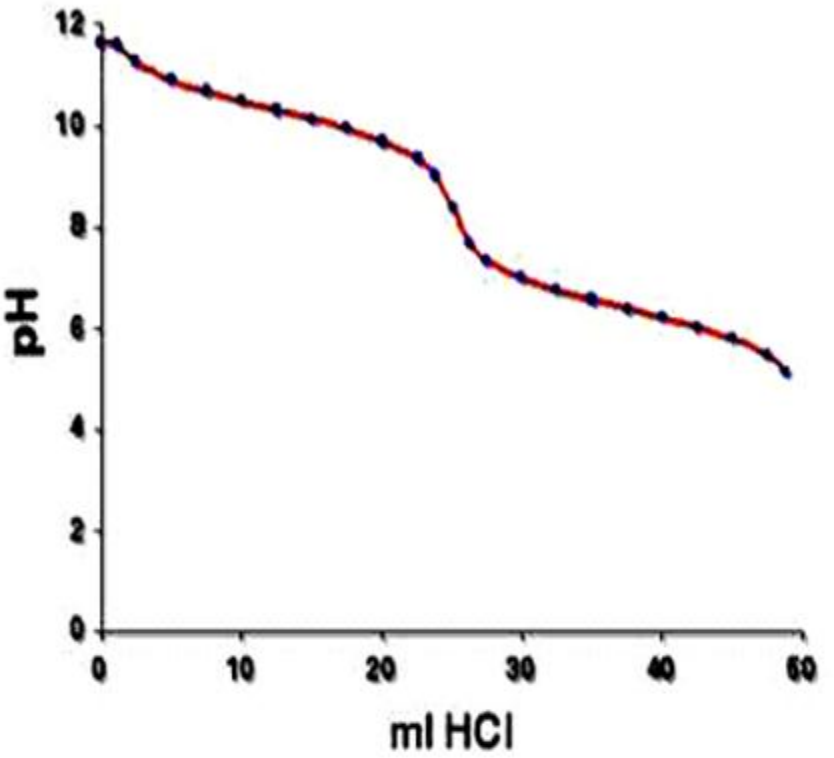


Hình 5.24. *Đường cong chuẩn độ $CaCO_3$ bằng HCl tại điểm tương đương thứ nhất*

http://tieulun.hopto.org

4. Vùng đệm thứ hai

pH của điểm tương đương thứ nhất được xem là pH ban đầu của vùng này. Sử dụng phương trình Henderson – Hasselbalch để tính pH. kết quả được đưa ra trong bảng 5.12 và đồ thị đường cong chuẩn độ đưa ra trong hình 5.25.



Hình 5.25. *Đường cong chuẩn độ tại $CaCO_3$ bằng HCl ở vùng đệm thứ nhất*

Bảng 5.12. *Kết quả tính pH trong vùng đệm*

ml HCl	% chuẩn (điểm tương đương thứ nhất)	pH
25,0	0	8,35
27,5	10	7,35
30,0	20	7,00
32,5	30	6,77
35,0	40	6,58
37,5	50	6,40
40,0	60	6,22
42,5	70	6,03
45,0	80	5,80
47,5	90	5,45

http://tieulun.hopto.org

5. Điểm tương đương thứ hai

Tại điểm tương đương thứ hai toàn bộ carbonat đã chuyển thành HCO_3^-, ta có:

$$K_{a1} = 3{,}98.10^{-7} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$[H_3O^+] = [HCO_3^-]$

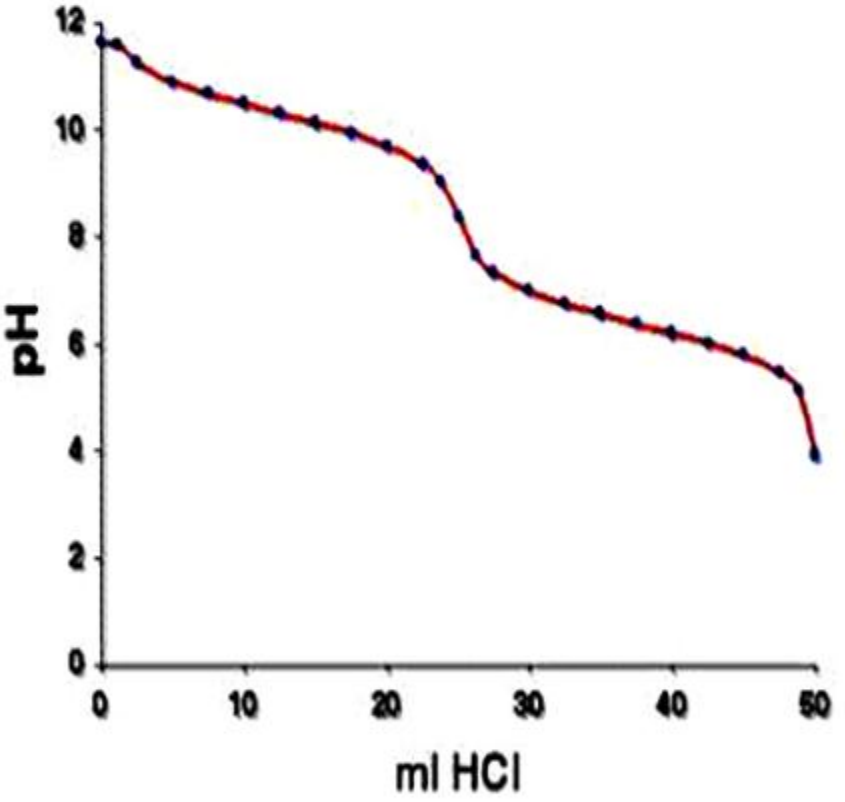
$[H_2CO_3] + [HCO_3^-]$ = tổng carbonat

Thêm 50 ml HCl vào 25 ml dung dịch Na_2CO_3, nếu chỉ tính đến sự pha loãng, nồng độ carbonat sẽ bằng 0,03333M.

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}03333}$$

pH = 3,94

Đường cong chuẩn độ được biểu diễn trong hình 5.26.



Hình 5.26. *Đường cong chuẩn độ $CaCO_3$ bằng HCl ở điểm tương đương thứ hai*

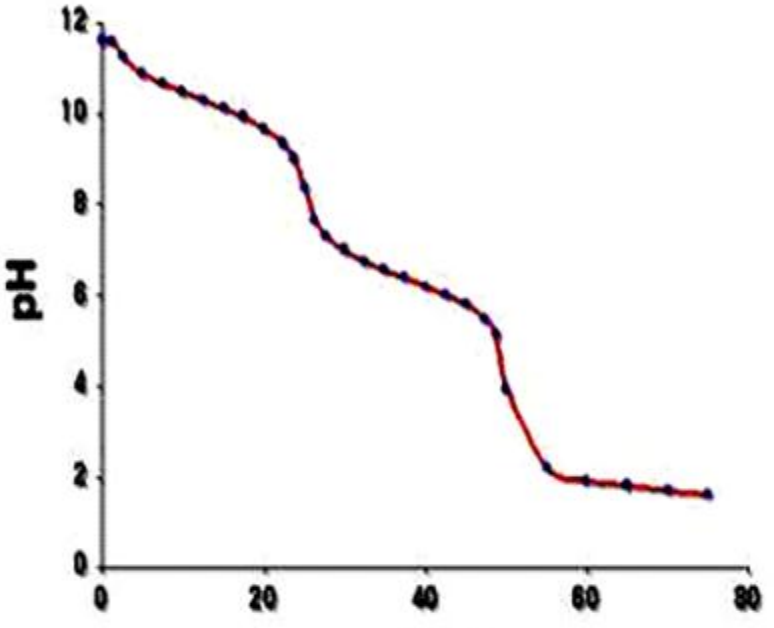
6. Chuẩn dư

Tương tự như các ví dụ trước, tính pH trong giai đoạn này đơn giản vì chỉ chú ý đến sự pha loãng. Thể tích HCl thêm vào lần lượt là 55, 60, 65 ml…, kết quả tính pH sau mỗi lần thêm đưa ra trong bảng 5.13 và đường cong chuẩn độ đưa ra trong hình 5.27.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 5.13. *Kết quả xác định pH sau điểm tương đương thứ hai*

mL HCl	Thêm lượng dư	Thể tích dung dịch	pH
55	5	80	2,20
60	10	85	1,90
65	15	90	1,78
70	20	95	1,68
75	25	100	1,60



Hình 5.27. *Đường cong chuẩn độ hoàn chỉnh của dung dịch $CaCO_3$ bằng axit HCl*

5.3.5.2. Chuẩn độ hỗn hợp HCO_3^-/CO_3^{2-}

Chuẩn độ hỗn hợp bicarbonat/carbonat thường được xác định trong phân tích nước (hình 5.28). Chất chuẩn là HCl và chất chỉ thị phụ thuộc vào dạng mẫu.

- Chuẩn carbonat thành bicarbonat: chất chỉ thị phenolphtalein có thể sử dụng để quan sát điểm cuối. Sự biến đổi từ màu hồng thành không màu quan sát được cho kết quả chính xác trung bình.

- Chuẩn độ bicarbonat tới axit carbonic

Methyl vàng có thể sử dụng để xác định điểm cuối thứ hai với sự chuyển màu từ màu vàng sang màu hồng. Sự chuyển màu này sẽ cho kết quả tốt hơn kết quả ở điểm tương đương thứ nhất. Cũng có thể sử dụng methyl đỏ để xác định điểm tương đương thứ hai.

1. Phương pháp methyl đỏ

Để xác định điểm cuối một cách rõ rệt có thể tiến hành như sau:

http://tieulun.hopto.org

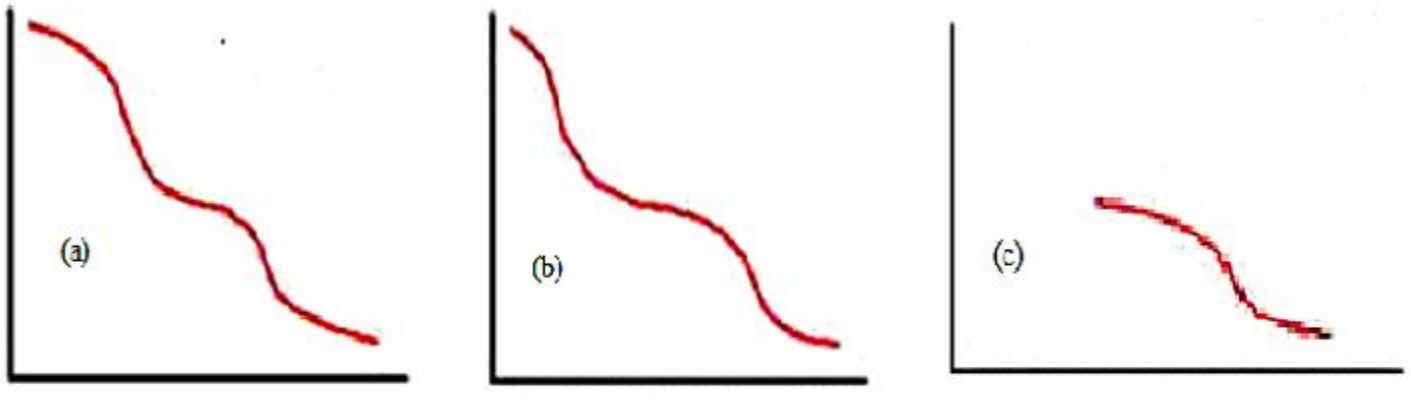
Chuẩn độ cho tới khi quan sát được màu đỏ xuất hiện.

Dừng chuẩn độ ở điểm này. Đun sôi dung dịch khoảng 1 phút để đuổi CO_2. Dung dịch lại trở lại màu vàng. Sau khi để nguội, tiếp tục chuẩn độ, điểm cuối sẽ được xác định rất rõ.

2. Phương pháp hỗn hợp phenolphtalein/methyl đỏ

Phenylphtalein chỉ chỉ thị điểm cuối cho carbonat

Methyl đỏ chỉ thị cho cả điểm cuối bicarbonat và carbonat



Hình 5.28. *Đường cong chuẩn độ trong hệ carbonat.*

(a) chỉ có carbonat; (b) hệ hỗn hợp; (c) chỉ có bicarbonat

5.3.6. Tính sai số trong chuẩn độ axit-baz

Điểm tương đương là khái niệm lý thuyết có thể xác định bằng lý thuyết nhưng cũng có thể quan sát bởi sự thay đổi màu của chất chỉ thị axit-baz. Sự thay đổi màu xảy ra gần điểm tương đương (trước hoặc sau điểm tương đương) và chúng ta phải cố gắng sao cho sự chênh lệch thể tích của chất chuẩn giữa điểm tương đương (V_{eq}) và thể tích điểm cuối (V_{en}) càng nhỏ càng tốt, nghĩa là phải chọn đúng chất chỉ thị cho quá trình chuẩn độ.

- Sai số trong chuẩn độ axit-baz

Gọi φ là phần trung hòa của axit (hoặc baz), được xác định bằng công thức:

$$\varphi = \frac{CV}{C_s V_s} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} + \frac{V_s + V}{C_s V_s}\left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right) \qquad (5.59)$$

Tại điểm tương đương, φ = 1. Nếu dừng chuẩn ở giá trị $\varphi_1 < \varphi = 1$, ta sẽ có sai số âm. Ngược lại, nếu dừng chuẩn ở giá trị $\varphi_2 > \varphi = 1$ ta sẽ có sai số âm. Nói chung, sai số chuẩn độ (TE) được xác định theo công thức:

$$TE = \frac{V_{en} - V_{eq}}{V_{eq}} = \frac{V_{en}}{V_{eq}} - 1 = (\varphi - 1) \qquad (5.60)$$

http://tieulun.hopto.org

Trong đó C là nồng độ chất phân tích (mol/L), V thể tích chất phân tích (ml), C_s là nồng độ chất chuẩn (mol/L), V_s là thể tích chất chuẩn, mL. K_a là hằng số axit, K_w là hằng số phân ly của nước.

Vì $V_{eq} = \frac{C_s}{C} V_s ; \frac{V_S}{V_{en} + V_s} \approx \frac{V_s}{V_{eq} + V_s} = \frac{C}{C + C_s}$ và

$\varphi_x = \frac{K_a}{[H^+]_{en} + K_a} \approx 1$ là kết quả tốt nhất khi chuẩn độ (đạt gần điểm tương đương nhất).

Kết hợp phương trình (5.69) và (5.60), thu được:

$$TE = (\varphi_{en} - 1) = \frac{C_s + C}{C.C_s} = \left(\frac{K_w}{[H^+]_{en}} - [H^+]_{en} \right) - \frac{[H^+]_{en}}{K_a} \qquad (5.61)$$

$[H^+]_{en}$ là nồng độ H^+ tại điểm cuối của chuẩn độ.

- Sai số trong chuẩn độ baz với axit

Tương tự như trong chuẩn độ axit bằng baz, công thức tính sai số chuẩn (TE) được xác định bằng biểu thức:

$$TE = (\varphi_{en} - 1) = \frac{C_s + C}{C.C_s} = \left([H^+]_{en} - \frac{K_w}{[H^+]_{en}} \right) - \frac{K_w}{K_b [H^+]_{en}} \qquad (5.62)$$

Ví dụ 5.16

Tính sai số chuẩn độ nếu như dừng chuẩn độ 50,0 mL dung dịch axit HA 0,10M với hằng số $K_a = 5 \times 10^{-5}$ ở $pH_{en} = 7,52$ thay vì pH_{eq} là 8,50. Chuẩn độ được tiến hành với dung dịch chuẩn 0,10 M NaOH.

Giải

Áp dụng phương trình (5.62) đối với $C_s = C = 0,10$ M, $[H^+]_{en} = 10^{-7,52} = 3,0 \times 10^{-8}$ M và $K_a = 5 \times 10^{-5}$, ta có:

$$TE = (\varphi_{en} - 1) = \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1} = \left(\frac{10^{-14}}{3,0 \times 10^{-8}} - 3,0.10^{-8}) \right) - \frac{3,0.10^{-8}}{5,0.10^{-5}} = 5,96.10^{-4}$$

Sai số tương đối là:

$5,96 \times 10^{-4} \times 100 = 0,06\%$

5.3.7. Ứng dụng phương pháp chuẩn độ axit-baz trong môi trường nước

Chuẩn độ axit-baz được xem là phương pháp chuẩn để xác định độ kiềm, độ axit và lượng CO_2 tự do trong nước và nước thải. Độ kiềm là đo

http://tieulun.hopto.org

khả năng của mẫu để trung hòa axit. Nguồn gây ra độ kiềm là OH^-, HCO_3^- và CO_3^{2-}, mặc dù các baz yếu khác như phosphat có thể đóng góp cho tổng độ kiềm. Tổng độ kiềm được xác định chuẩn độ với dung dịch chuẩn HCl hoặc H_2SO_4 đến pH = 4,5.

1. Xác định độ kiềm, khi nguồn của độ kiềm được giới hạn là OH^-, HCO_3^- và CO_3^{2-}, chuẩn độ riêng rẽ tới pH = 4,5 và pH = 8,3 cho phép xác định hàm lượng các chất. Đối với dung dịch chỉ chứa độ kiềm OH^-, điểm cuối đạt được ở pH = 8,3. Khi độ kiềm chỉ có CO_3^{2-}, thể tích của axit mạnh cần để đạt đến pH = 4,5 và bằng gấp đôi thể tích tiêu tốn để đạt dến pH 8,3. Nếu dung dịch chỉ chứa độ kiềm HCO_3^-, thể tích của axit mạnh cần đạt đến điểm cuối ở pH = 8,3 bằng zero, nhưng đạt đến pH = 4,5 thì thể tích sẽ lớn hơn zero.

Cũng có thể chuẩn độ đồng thời hỗn hợp OH^- và CO_3^{2-} hoặc hỗn hợp HCO_3^- và CO_3^{2-}. Ví dụ hỗn hợp OH^- và CO_3^{2-}, thể tích của axit mạnh để chuẩn OH^- bằng nhau khi đạt điểm cuối ở pH = 8,3 hoặc ở pH = 4,5. Chuẩn độ CO_3^{2-} tới pH = 4,5, tuy nhiên thể tích dung dịch chuẩn phải tăng gấp đôi so với thể tích chuẩn đến pH = 8,3. Khi chuẩn độ hỗn hợp của hai ion này, thể tích của axit mạnh tiêu tốn để đạt đến pH = 4,5 ít hơn hai lần thể tích axit mạnh tiêu tốn để đạt đến pH = 8,3. Đối với hỗn hợp HCO_3^- và CO_3^{2-}, thể tích của axit mạnh tiêu tốn để đạt đến pH = 4,5 lớn gấp đôi thể tích sử dụng để đạt đến pH = 8,3. Bảng 5.14 đưa ra mối quan hệ giữa các nguồn của độ kiềm và thể tích chất chuẩn cần thiết để đạt đến hai điểm cuối của chuẩn độ

2. Xác định độ axit, độ axit của mẫu nước tự nhiên là khả năng trung hòa baz và được chia thành độ axit mạnh và độ axit yếu. Độ axit mạnh là đo các axit vô cơ như HCl, HNO_3 và H_2SO_4 là những axit thường có mặt trong nước thải công nghiệp và hệ thống thoát nước ở các nơi khai thác mỏ. Độ axit yếu chủ yếu đóng góp bởi axit H_2CO_3 do CO_2 hòa tan nhưng cũng có thể được đóng góp bởi các ion có khả năng thủy phân như Fe^{3+}, Al^{3+} và Mn^{2+}, ngoài ra, các axit hữu cơ cũng có thể đóng góp vào độ axit yếu.

Độ axit được xác định bằng chuẩn độ với dung dịch chuẩn NaOH đến pH = 3,7 và pH = 8,3. Chuẩn độ đến pH = 3,7 để xác định độ axit mạnh và đến pH = 8,3 cho tổng độ axit yếu và độ axit mạnh. Các kết quả biểu diễn theo $CaCO_3$ mà nó có thể bị trung hòa bởi độ axit của mẫu.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 5.14. *Mối quan hệ giữa thể tích tiêu tốn của chất chuẩn axit mạnh để đạt đến điểm cuối và các nguồn độ kiềm*

Nguồn độ kiềm	**Mối quan hệ thể tích điểm cuối**
OH^-	$V_{pH4,5} = V_{pH\ 8,3}$
CO_3^{2-}	$V_{pH4,5} = 2\times V_{pH8,3}$
HCO_3^-	$V_{pH4,5} > 0;\ V_{pH8,3} = 0$
OH^- và CO_3^{2-}	$V_{pH4,5} < 2 \times V_{pH\ 8,3}$
CO_3^{2-} và HCO_3^-	$V_{pH4,5} > 2 \times V_{pH8,3}$

3. CO_2 tự do, nước tự nhiên tiếp xúc với khí quyển hoặc với trầm tích carbonat chứa CO_2 tồn tại cân bằng với khí CO_2 và dung dịch H_2CO_3, HCO_3^- và CO_3^{2-}. Nồng độ CO_2 tự do được xác định bằng chuẩn độ với dung dịch chuẩn NaOH tới điểm cuối của phenolphthalein (pH = 8,3) và được biểu diễn theo mg/L $CaCO_3$. Quá trình phân tích được thực hiện tương tự như xác định tổng độ axit và có thể áp dụng cho mẫu nước không chứa độ axit.

4. Phân tích hữu cơ, chuẩn độ axit – baz có vai trò quan trọng trong phân tích các hợp chất hữu cơ trong dược phẩm, sinh hóa, nông nghiệp và các phòng thí nghiệm môi trường. Một trong những áp dụng rộng rãi trong các lĩnh vực này là phân tích Kjeldahl cho nitơ hữu cơ. Ví dụ, phân tích nitơ trong caffeine và saccharin trong các sản phẩm dược, phân tích nitơ trong protein của thực phẩm, trong phân bón nông nghiệp và bùn thải của các nhà máy xử lý nước thải… Nitơ ở trạng thái oxy hóa -3 được oxy hóa lên NH_4^+, sau đó được chuyển về NH_3 và lượng NH_3 được chưng cất và hấp thụ trong dung dịch chuẩn HCl. Chuẩn độ lượng dư HCl bằng dung dịch chuẩn NaOH đến điểm cuối ở pH = 8,3. Các phản ứng tạo thành NH_3 từ nitơ hữu cơ xảy ra như sau:

$$\text{N – hữu cơ} \rightarrow NH_4HSO_4 \qquad (5.63)$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O \qquad (5.64)$$

NH_3 được chưng cất và hấp thụ trong dung dịch chuẩn dư HCl hoặc dung dịch H_3BO_3. Trong trường hợp với axit boric:

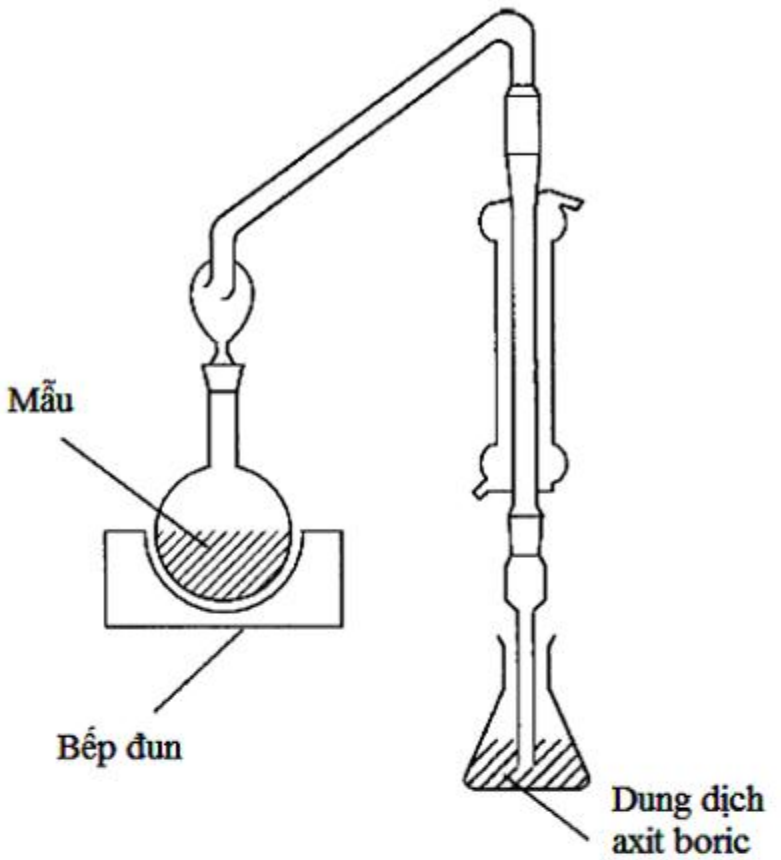
$$NH_3 + H_3BO_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2BO_3^- \qquad (5.65)$$

$H_2BO_3^-$ tạo thành và là một baz mạnh và có thể chuẩn ngược bằng axit HCl tới điểm cuối có pH = 5,4 chỉ thị là xanh bromocresol.

Muối nitrat cũng có thể xác định bằng phương pháp Kjeldahl (hình 5.29). Sau khi khử thành amonia bằng hợp kim Devarda (Cu: 50 % Al: 45 %, Zn: 5 %) hoặc với các chất khử khác:

http://tieulun.hopto.org

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons 8AlO_2^- + 3NH_3 \qquad (5.66)$$



Hình 5.29. *Dụng cụ phân hủy mẫu để xác định nitơ bằng phương pháp Kjeldahl*

Ví dụ 5.17

Độ kiềm của nước tự nhiên thường được kiểm soát bằng OH^-, HCO_3^- và CO_3^{2-}. Độ kiềm có thể biểu diễn bằng từng ion hoặc kết hợp các ion này. Khi chuẩn độ 100,0 mL mẫu để đạt đến điểm tương đương thứ nhất (pH = 8,3, thay đổi màu của phenolphtalein) thì tiêu tốn hết 18,67 mL dung dịch HCl 0,02812 M. Lấy 100 mL mẫu và chuẩn độ với axit HCl cùng nồng độ đến điểm tương đương có pH = 4,5 (chuyển màu của methyl đỏ) thì tiêu tốn hết 48,12 mL. Cho biết nguồn của độ kiềm và nồng độ của chúng theo mg/L.

Giải

Vì thể tích của chất chuẩn đạt đến pH = 4,5 lớn hơn hai lần thể tích đòi hỏi để đạt đến pH = 8,3. Do vậy, độ kiềm của mẫu nước tự nhiên chủ yếu được đóng góp bởi CO_3^{2-} và HCO_3^-. Chuẩn độ tới pH = 8,3 là trung hòa CO_3^{2-} tới HCO_3^-.

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} \qquad (5.67)$$

Tuy nhiên không có phản ứng giữa chất chuẩn (HCl) và HCO_3^- trong vùng này, nên nồng độ CO_3^{2-} trong mẫu là:

$$0,02812 MHCl \times 0,1867 LHCl \times \frac{1 molCO_3^{2-}}{molHCl} = 5,250.10^{-4} molCO_3^{2-} \quad 315,1\ mg/L$$

http://tieulun.hopto.org

$$\frac{5{,}250.10^{-4}\,mol\,CO_3^{2-}}{0{,}100\,L} \times \frac{60{,}01g\,CO_3^{2-}}{mol\,CO_3^{2-}} \times \frac{1000\,mg}{g}$$

Ví dụ 5.18

Hòa tan 5 gam mẫu chứa Na_2CO_3, $NaHCO_3$ và chất trơ trong nước, pha loãng đến 250 mL. Lấy 50 mL dung dịch và chuẩn độ dung dịch này đến điểm cuối phenolphtalein với 20 mL dung dịch HCl 0,20 N. Tiếp tục chuẩn độ thêm 30 mL dung dịch HCl để đạt đến điểm cuối với methyl da cam. Tính phần trăm khối lượng của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$. Cho biết MW: Na_2CO_3 = 106 g/mol, $NaHCO_3$ = 84 g/mol.

Giải

Thể tích đòi hỏi để đạt điểm cuối thứ nhất và điểm cuối thứ hai là V_{en} = 20 mL và V_{en} = 50 mL. Số mili đương lượng của các thành phần chứa trong mẫu được xác định bằng công thức:

$$\text{meq } Na_2CO_3 = V_{en1} \times C_{HCl} \quad (5.68)$$

$$\text{meq } Na_2CO_3 = 2 \times (V_{en2} - V_{en1}) \times C_{HCl} \quad (5.69)$$

Trong đó V_{en1} và V_{en2} là thể tích tương ứng của dung dịch HCl đòi hỏi để đạt đến điểm cuối thứ nhất và thứ hai, C là nồng độ của chất chuẩn.

Áp dụng phương trình (5.68) và (5.69) có thể tính số mili đương lượng của các thành phần chứa trong 50 mL của dung dịch mẫu:

$$\text{meq}Na_2CO_3 = 20{,}0 \text{ mL} \times 0{,}2 \text{ meq/mL} = 4{,}0 \text{ meq}$$

và

$$\text{meq}NaHCO_3 = (50{,}0 - 2\times 20{,}0) \text{ mL} \times 0{,}20 \text{ meq/ml} = 2{,}0 \text{ meq}$$

$$W_{Na_2CO_3} = 20meq \times 106\frac{mg}{meq} \times \frac{1g}{1000mg} = 2{,}12g$$

và

$$W_{NaHCO_3} = 10{,}0meq \times 84\frac{mg}{meq} \times \frac{1g}{1000mg} = 0{,}84g$$

Phần trăm khối lượng của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$ trong mẫu là:

$$\%\ Na_2CO_3 = (2{,}12/5{,}0)\times 100 = 42{,}4\ \%$$

$$\%\ NaHCO_3 = (0{,}840/5{,}0) \times 100 = 16{,}8\%.$$

% Các thành phần trơ là:

$$100 - (42{,}4 + 16{,}8) = 40{,}8\%$$

http://tieulun.hopto.org

5.4. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

Một số các phối tử hữu cơ được sử dụng như là chất chuẩn trong các phương pháp phân tích định lượng. Nói chung, các phương pháp này được gọi là chuẩn độ tạo phức. Nếu như các phối tử sử dụng làm chất chuẩn là những tác nhân tạo phức chelat thì được gọi là chuẩn độ chelat. Chìa khóa để thực hiện thành công trong chuẩn độ tạo phức là: (i) lựa chọn chất chuẩn chelat thích hợp, phản ứng chọn lọc với chất phân tích và tạo thành phức bền và tỷ lượng xác định, (ii) kiểm soát các tham số thí nghiệm như pH và các phối tử cạnh tranh để tối ưu chuẩn độ và để đạt được độ chính xác cao của phân tích, (iii) lựa chon phương pháp thích hợp để xác định điểm cuối chuẩn độ đảm bảo độ lặp lại và sự chính xác của kết quả.

5.4.1. Một số khái niệm về phức chất

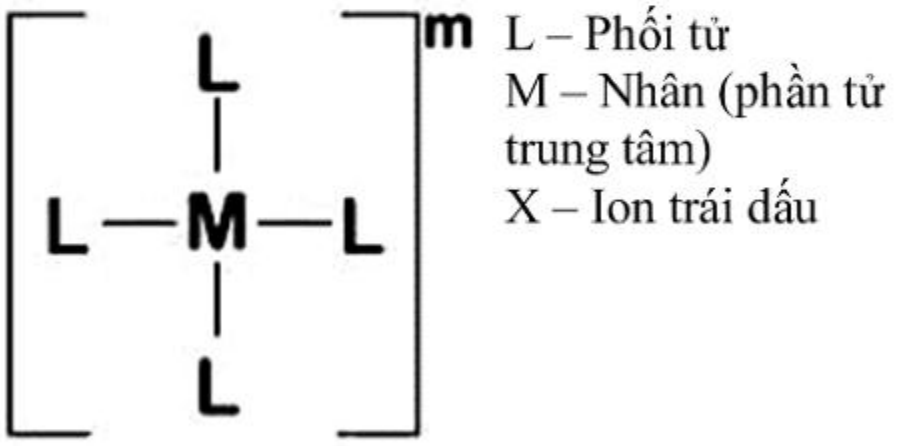
Các thuyết được sử dụng để giải thích sự tạo thành phức chất:

- Thuyết hóa trị - đóng góp cặp electron và tạo thành orbital lai hóa, đặc trưng hình học phân tử

- Trường tinh thể - sự thay đổi mức năng lượng của các orbital *d* của phần tử trung tâm, đây được xem là sự thay đổi màu

- Trường phối tử - sự tạo thành liên kết hóa trị và liên kết ion

Hình 5.30 mô tả cấu tạo phức của ion kim loại M với phối tử hữu cơ L.



Hình 5.30. *Cấu tạo của phức*

A. Phần tử trung tâm

Phải có khả năng nhận một hoặc nhiều cặp electron trong orbital *d*, điển hình là các kim loại chuyển tiếp.

http://tieulun.hopto.org

B. Phối tử

Anion, cation hoặc phần tử trung hòa có khả năng cho cặp electron để tạo thành liên kết cộng hóa trị.

C. Ion trái dấu

Cần thiết phải có mặt trong dung dịch nếu phức mang điện tích

Ví dụ một số nhóm phối tử phổ biến:

Halides	thiocarbonyl	hydrxide
Carbonyl	mercaptan	oxime
Nitroso	axit	amine

Các phối tử điển hình là các chất anion hoặc chất trung hòa phân cực, khi phản ứng với hệ nước, các phối tử có thể phân biệt bởi số dentate – số liên kết/phối tử

- Monodentate bao gồm 1 liên kết/phối tử - amonia
- Bidentate bao gồm 2 liên kết/phối tử - ethylene diamine
- Multidentate là số liên kết thay đổi, điển hình là EDTA

Một hệ số khác là số phối trí của chất trung tâm – các liên được tạo thành.

Các số phổ biến:

2 – Đường thẳng

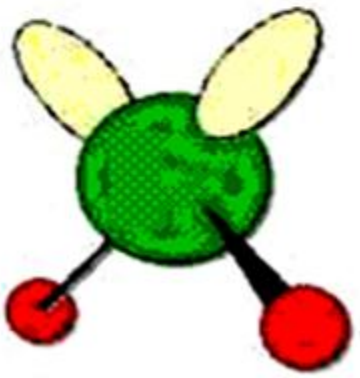
4 – Tứ diện, mặt phẳng vuông

6 – Bát diện

Cả số phối trí và dentate cần phải biết để biết số phối tử/chất trung tâm.

Phức một phối tử

Nước là một ví dụ điển hình vì tất cả các ion kim loại tồn tại ở dạng phức aqua với nước:



Ví dụ: $Ag(H_2O)_2^+$, $Cu(H_2O)_4^{2-}$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$...

http://tieulun.hopto.org

Trong các phức aqua, điện tích và số phối trí không có quan hệ với nhau. Ví dụ phức aqua $Fe(H_2O)_6^{2+}$ cũng tồn tại.

Trong nước các phức được tạo thành bằng sự thay thế lần lượt phân tử nước:

$$M(H_2O)_n^{m+} + L \overset{K_1}{\rightleftharpoons} M(H_2O)_{n-1}(L)^{m+} + H_2O$$

$$M(H_2O)_{n-1}^{m+} + L \overset{K_2}{\rightleftharpoons} M(H_2O)_{n-2}(L)_2^{m+} + H_2O$$

$$M(H_2O)(L)_{n-1}^{m+} + L \overset{K_3}{\rightleftharpoons} M(L)^{m+} + H_2O$$

Ngoài phân tử nước, một số anion là những phối tử tạo phức khá phổ biến đưa ra trong bảng 5.15.dưới đây:

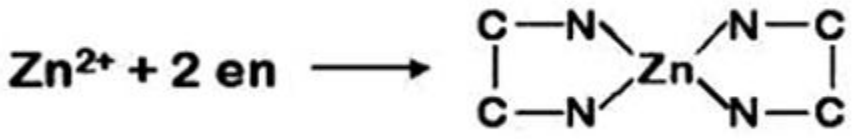
Bảng 5.15. *Các phối tử vô cơ tạo phức với ion kim loại*

Anion		**Trung hòa**
X^-	OH^-	H_2O
SCN^-	$RCOO^-$	NH_3
CN^-	S^{2-}	RNH_2

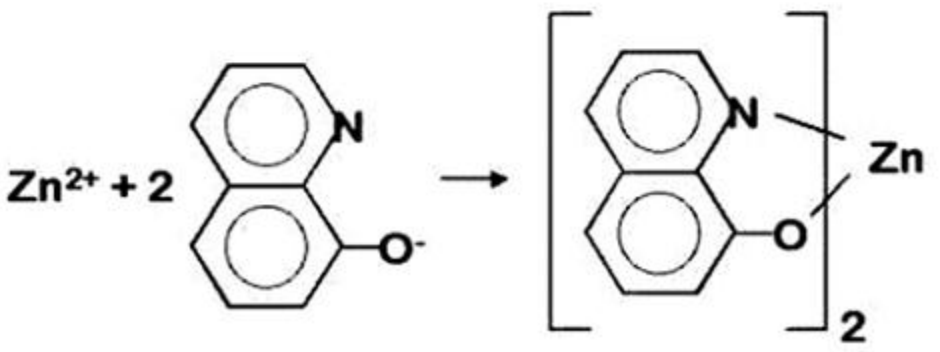
Phức hai phối tử (bidentate)

Tạo thành hai liên kết/chất trung tâm

Phối tử bidentate điển hình là $NH_2CH_2CH_2NH_2$ – (en). Trong phân tử của (en) các nhóm amino ở cách xa nhau cho nên có thể tạo ra hai liên kết. Ví dụ, en tác dụng với ion Zn^{2+} theo phản ứng:

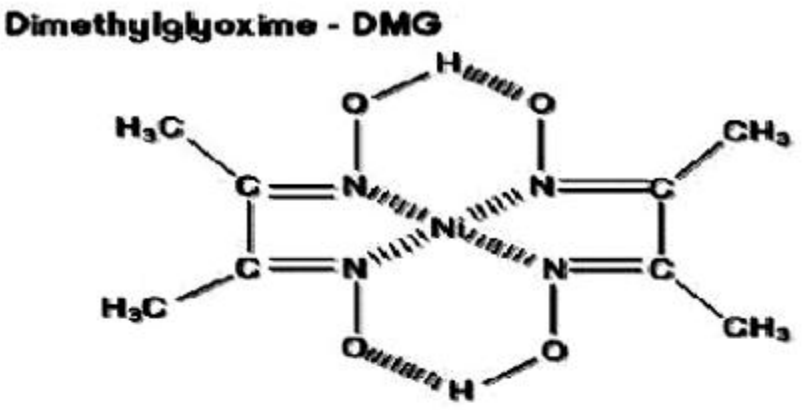


Hợp chất 8 – hydroxylquinoline cũng là phối tử tạo hai liên kết với ion Zn^{2+}:

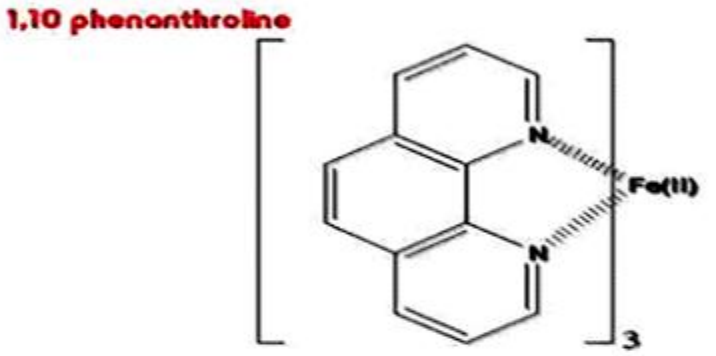


http://tieulun.hopto.org

Dimethyl glyoxime –DMG, tạo phức với ion Ni^{4+}:



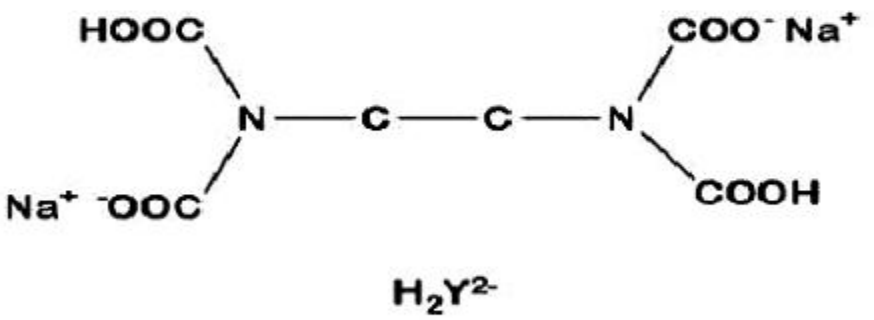
1,10 phenanthroline tạo phức với ion Fe^{2+}:



5.4.2. Giới thiệu về EDTA

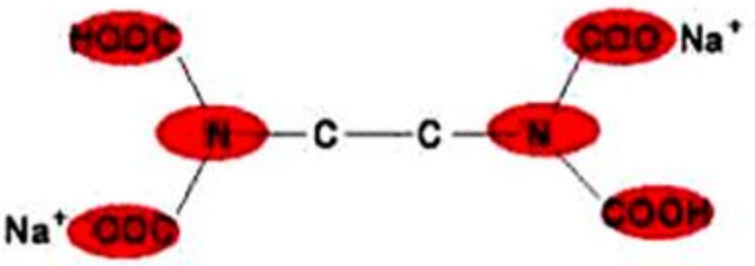
Ethylendiamine tetraacetic axit - EDTA là một tác nhân tạo phức được sử dụng khá phổ biến trong chuẩn độ tạo phức. EDTA tạo phức với hầu hết các ion kim loại, trừ nhóm IA, theo tỷ lệ 1: 1. Phức kim loại với EDTA có hằng số tạo thành lớn nên rất bền và tan trong nước. EDTA thường được sử dụng làm dung dịch chuẩn sơ cấp.

Muối Na-EDTA (hình 5.31) thường được sử dụng vì dễ hòa tan:



Hình 5.31. *Cấu tạo của EDTA*

Trong phân tử EDTA chứa 6 nhóm có thể cho proton (hình 5.32):



Hình 5.32. *Các vị trí có khả năng cho proton của EDTA*

http://tieulun.hopto.org

Phản ứng với các ion kim loại:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^+ \quad (5.70)$$

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow FeY^- + 2H^+ \quad (5.71)$$

5.4.2.1. Ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức của EDTA

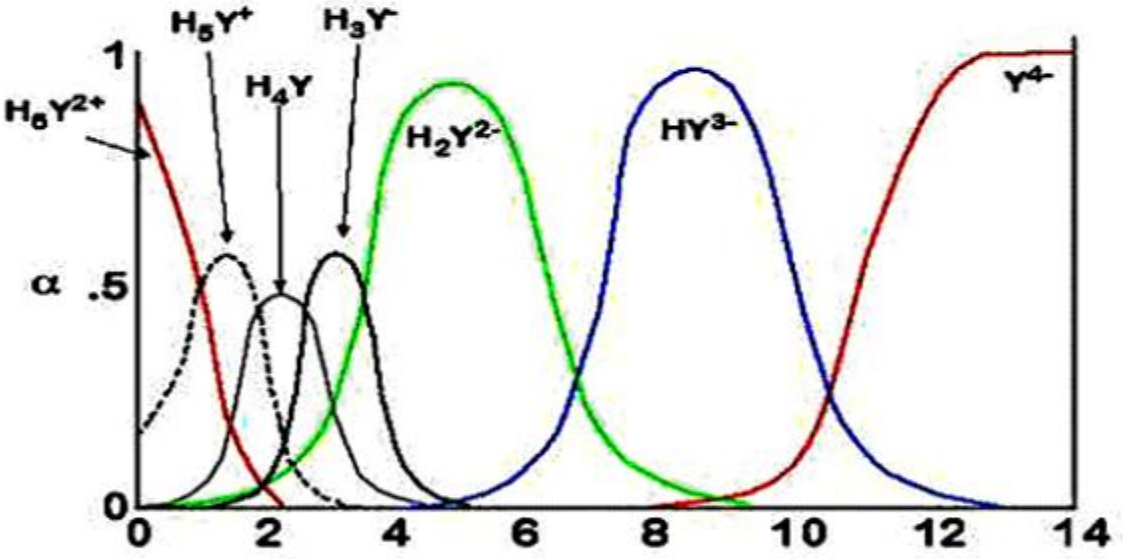
Cường độ tạo phức và độ bền của phức EDTA với ion kim loại phụ thuộc vào pH:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+ \quad (5.72)$$

Tạo phức với ion kim loại là anion Y^{4-}. Do vậy, ion H^+ rất ảnh hưởng đến sự tồn tại của anion này. Trong dung dịch EDTA phân ly:

$$H_6Y^{2+} \overset{K'}{\rightleftharpoons} H_5Y^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} H_4Y \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H_3Y^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H_2Y^{2-} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} HY^{3-} \overset{K_4}{\rightleftharpoons} Y^{4-} \quad (5.73)$$

Do có mặt ion H^+ nên các amin có thể proton hóa, do vậy, có thể hai hay nhiều thành phần của EDTA có mặt trong dung dịch. Điều này dẫn đến sai số trong chuẩn độ với EDTA. Sự tồn tại các thành phần của EDTA phụ thuộc vào pH đưa ra trong hình 5.33.



Hình 5.33. *Sự tồn tại các thành phần của EDTA ở pH khác nhau*

5.4.2.2. Hằng số tạo phức EDTA – kim loại

Từ phản ứng của ion kim loại M^{2+} và Y^{4-} được viết như sau:

$$M^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-} \quad (5.74)$$

Hằng số tạo thành phức thực đối với phức EDTA – kim loại (II) được biểu diễn:

$$K_f = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \quad (5.75)$$

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ, ion Cd^{2+} tạo phức với EDTA:

$$Cd^{2+}(aq) + Y^{4-}\,aq \rightleftharpoons CdY^{2-}(aq) \qquad (5.76)$$

$$K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}][Y^{4-}]} \qquad (5.77)$$

Hằng số tạo thành phức của EDTA với một số ion kim loại đưa ra trong bảng 5.16.

Bảng 5.16. *Hằng số tạo thành của một số kim loại đối với EDTA*

Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$
Fe^{3+}	25,1	Pb^{2+}	18,0	La^{3+}	15,4
Th^{4+}	23,2	Cd^{2+}	16,5	Mn^{2+}	14,0
Cr^{3+}	23,0	Zn^{2+}	16,5	Ca^{2+}	10,7
Bi^{3+}	22,8	Co^{2+}	16,3	Mg^{2+}	8,7
Cu^{2+}	18,8	Al^{3+}	16,1	Sr^{2+}	8,6
Ni^{2+}	18,6	Ce^{3+}	16,0	Ba^{2+}	7,8

5.4.2.3. Hằng số tạo thành điều kiện kim loại - EDTA

Hằng số tạo thành đối với MY^{2-} trong phương trình (5.77) với giả thiết toàn bộ EDTA trong dung dịch ở dạng Y^{4-}. Bởi vì EDTA có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, khi chuẩn bị dung dịch EDTA phải biết tổng nồng độ của nó, C_{EDTA}, chứ không phải là nồng độ của các dạng riêng biệt, như là Y^{4-}.

Cân bằng khối lượng ở pH bất kỳ của EDTA được biểu diễn qua phương trình:

$$C_{EDTA} = [H_6Y^{2+}] + H_5Y^{+}] + [\,H_4Y] + H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \qquad (5.78)$$

Để hiệu chỉnh hằng số tạo thành đối với tính chất axit-baz của EDTA, ta cần tính phần α_{Y4-} của sự có mặt Y^{4-} trong dung dịch EDTA. Ở điều kiện tiêu chuẩn thành phần H_6Y^{2+} và H_5Y^{+} tồn tại rất nhỏ. Ảnh hưởng của ion hydro được tính toán qua biểu thức biểu diễn hệ số α_Y:

$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y]+[H_3Y^{-}]+[H_2Y^{2-}]+[HY^{3-}]+[Y^{4-}]} \qquad (5.79)$$

$$= [Y] / [Y']$$

Để xác định α_Y, dựa vào các hằng số tạo thành từng bậc của EDTA:

http://tieulun.hopto.org

$$K_1 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]};\ K_2 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]}$$

Thay thế vào phương trình của α_Y:

$$\frac{1}{\alpha_Y} = \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1 \qquad (5.80)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[C_{EDTA}]} \qquad (5.81)$$

Bảng 5.17 đưa ra các giá trị α_{EDTA} ở các giá trị pH khác nhau. Từ các giá trị trong bảng có thể thấy Y^{4-} chiếm ưu thế trong môi trường kiềm.

Bảng 5.17. *Giá trị α_{EDTA} ở các giá trị pH khác nhau*

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	**pH**	$\alpha_{Y^{4-}}$
1	$1{,}9.10^{-18}$	8	$5{,}6.10^{-3}$
2	$3{,}4.10^{-14}$	9	$5{,}4.10^{-2}$
3	$2{,}6.10^{-11}$	10	0,37
4	$3{,}8.10^{-9}$	11	0,85
5	$3{,}7.10^{-5}$	12	0,98
6	$2{,}4.10^{-5}$	13	1,00
7	$5{,}0.10^{-4}$	14	1,00

Hằng số tạo thành của ion kim loại M(II) với EDTA có thể được biểu diễn theo công thức:

$$K_f = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}C_{EDTA}} \qquad (5.82)$$

Sắp xếp lại phương trình (5.82), thu được:

$$K_f' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]C_{EDTA}} \qquad (5.83)$$

Trong đó K_f' là hằng số tạo thành điều kiện, phụ thuộc vào pH.

Khái niệm hằng số bền điều kiện là đưa ra khả năng che chuẩn độ tạo phức với EDTA và thỏa mãn điều kiện khả thi để tạo phức của các nhóm kim loại đặc trưng. Các ion kim loại như Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} và Ba^{2+} được chuẩn độ ở điều kiện baz ở pH 8-11. Các cation kim loại như Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, VO^{2+} và các nguyên tố đất

http://tieulun.hopto.org

hiếm được chuẩn độ trong điều kiện axit ở pH 4-7. Các ion kim loại với điện tích dương là +3 hoặc +4 như Bi^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Th^{4+} và các cation mang điện tích +2 như Hg^{2+} và Sn^{2+} có thể được chuẩn độ trong môi trường axit có pH từ 1-4. Do chuẩn độ trong môi trường axit nên chuẩn độ các ion kim loại Hg^{2+} và Sn^{2+} không bị ảnh hưởng của các nhóm kim loại khác. Bảng 5.18 cho giá trị các hằng số tạo thành K_f của phức chelat kim loại với EDTA.

Bảng 5.18. *Hằng số tạo thành của phức chelat các ion kim loại với EDTA*

Ion kim loại	**K_f**	**logK_f**	**$\alpha_{Y^{4-}} = Y^{4-}/C_Y$**	**pH sử dụng**
Co^{3+}	$1{,}00.10^{36}$	36,00	$1{,}00.10^{-28}$	<1
V^{3+}	$7{,}9.10^{25}$	25,90	$1{,}27.10^{-18}$	<1
Fe^{3+}	$1{,}26.10^{23}$	25,10	$7{,}93.19^{-18}$	<1
Th^{4+}	$1{,}60.10^{23}$	23,20	$6{,}25.19^{-16}$	<1
Cr^{3+}	$1{,}00.10^{23}$	23,00	$1{,}00.10^{-18}$	<2
Bi^{3+}	$6{,}31.10^{22}$	22,80	$1{,}58.10^{-15}$	<2
Sn^{2+}	$1{,}26.10^{22}$	22,10	$7{,}94.10^{-15}$	<2
Hg^{2+}	$6{,}30.10^{21}$	21,80	$1{,}59.10^{-14}$	<2
Cu^{2+}	$6{,}30.10^{18}$	18,80	$1{,}59.10^{-11}$	<3
Ni^{2+}	$3{,}98.10^{18}$	18,62	$2{,}51.10^{-11}$	3
Pb^{2+}	$1{,}09.10^{18}$	18,04	$9{,}17.10^{-11}$	3-3,5
Zn^{2+}	$3{,}16.10^{16}$	16,50	$3{,}16.10^{-9}$	3,5-4
Cd^{2+}	$2{,}88.10^{16}$	16,46	$3{,}47.10^{-9}$	4,0 – 4,5
Co^{2+}	$2{,}04.10^{16}$	16,31	$4{,}90.10^{-9}$	4,0 – 4,5
Al^{3+}	$1{,}35.10^{16}$	16,13	$7{,}40.10^{-9}$	4,0-4,5
Fe^{2+}	$2{,}14.10^{14}$	14,33	$4{,}70.10^{-7}$	5,0-5,5
Mn^{2+}	$6{,}16.10^{13}$	13,79	$1{,}62.10^{-6}$	5,0-5,5
Ca^{2+}	$5{,}01.10^{10}$	10,70	$2{,}0.10^{-3}$	7,5-8,0
Mg^{2+}	$4{,}90.10^{8}$	8,69	0,20	9,5-10
Sr^{2+}	$4{,}27.10^{8}$	8,63	0,23	9,5-10
Ba^{2+}	$5{,}75.10^{7}$	7,76	-	>10
Ag^{+}	$2{,}00.10^{7}$	7,30	-	>10
Li^{+}	$6{,}31.10^{2}$	2,80	-	>10

http://tieulun.hopto.org

Trong thực tế, khi chuẩn độ một ion kim loại, ta lựa chọn pH thích hợp và pH có vai trò là một "giá trị che" Hóa học phân tích thường xem chuẩn độ là khả thi nếu phản ứng xảy ra đạt 99 % ở điểm cuối. Để đạt được 99 %, hằng số cân bằng phải bằng 10^8.

5.4.2.4. EDTA cạnh tranh với các phối tử tạo phức khác

Để duy trì pH không đổi trong thời gian chuẩn độ tạo phức ta thường thêm các tác nhân đệm. Nếu như các thành phần đệm lại là những phối tử có thể kết hợp với ion kim loại thì EDTA phải cạnh tranh với phối tử đó.

Ví dụ khi chuẩn độ ion Cd^{2+} với EDTA, sử dụng dung dịch đệm NH_4^+/NH_3, NH_3 sẽ tạo phức $NH_3 - Cd^{2+}$. Vì EDTA tạo phức bền hơn với Cd^{2+} nó sẽ thay thế NH_3, nhưng độ bền của phức Cd^{2+} - EDTA giảm xuống.

Trước khi thêm EDTA, trong dung dịch có các ion Cd^{2+} tự do và các thành phần phức của Cd^{2+} - NH_3, phương trình cân bằng khối lượng của Cd^{2+}, C_{Cd} là:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + [Cd(NH_3)_2{}^{2+}] + [Cd(NH_3)_3{}^{2+}] + [Cd(NH_3)_4{}^{2+}] \quad (5.84)$$

Phần không tạo phức Cd^{2+}, $\alpha_{Cd^{2+}}$ là:

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd}} \quad (5.85)$$

Giải phương trình (5.85) và thế vào phương trình phương trình (5.83), ta có:

$$K_f' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[CdY^{2-}]}{\alpha_{Cd^{2+}} C_{Cd} C_{EDTA}} \quad (5.86)$$

Vì nồng độ NH_3 trong đệm không đổi, ta có thể viết lại phương trình này:

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd} C_{EDTA}} \quad (5.87)$$

Bảng 5.19 đưa ra các giá trị $\alpha_{M^{2+}}$ đối với một số ion kim loại với NH_3 là tác nhân phức.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 5.19. *Phần tạo phức với NH_3 của một số ion kim loại*

$[NH_3]M$	$\alpha_{Ca^{2+}}$	$\alpha_{Cd^{2+}}$	$\alpha_{Co^{2+}}$	$\alpha_{Cu^{2+}}$	$\alpha_{Mg^{2+}}$	$\alpha_{Ni^{2+}}$	$\alpha_{Zn^{2+}}$
1	$5{,}5.10^{-1}$	$6{,}09.10^{-8}$	$1{,}00.10^{-6}$	$3{,}79.10^{-14}$	$1{,}76.10^{-1}$	$9{,}20.10^{-10}$	$3.95.10^{-10}$
0,5	$7{,}36.10^{-1}$	$1{,}05.10^{-6}$	$2{,}22.10^{-5}$	$6{,}86.10^{-13}$	$4{,}13.10^{-1}$	$3{,}44.10^{-8}$	$6{,}27.10^{-9}$
0,1	$9{,}39.10^{-1}$	$3{,}51.10^{-4}$	$6{,}64.10^{-3}$	$4{,}63.10^{-10}$	$8{,}48.10^{-1}$	$5{,}12.10^{-5}$	$3{,}68.10^{-6}$
0,05	$9{,}69.10^{-1}$	$2{,}72.10^{-3}$	$3{,}54.10^{-2}$	$7{,}17.10^{-9}$	$9{,}22.10^{-1}$	$6{,}37.10^{-4}$	$5{,}45.10^{-5}$
0,01	$9{,}94.10^{-1}$	$8{,}81.10^{-2}$	$3{,}55.10^{-1}$	$3{,}22.10^{-6}$	$9{,}84.10^{-1}$	$4{,}32.10^{-2}$	$1{,}82.10^{-2}$
0,005	$9{,}97.10^{-1}$	$2{,}27.10^{-1}$	$5{,}68.10^{-1}$	$3{,}62.10^{-5}$	$9{,}92.10^{-1}$	$1{,}36.10^{-1}$	$1{,}27.10^{-1}$
0,001	$9{,}99.10^{-1}$	$6{,}9.10^{-1}$	$8{,}84.10^{-1}$	$4{,}15.10^{-3}$	$9{,}98.10^{-1}$	$5{,}76.10^{-1}$	$7{,}48.10^{-1}$

5.4.3. Đường cong chuẩn độ EDTA

Để nhận được chính xác điểm cuối, dung dịch đệm sử dụng trong chuẩn độ phải ở điều kiện baz. Hơn nữa, khi ở pH cao EDTA chủ yếu tồn tại ở dạng Y^{4-} và tan hoàn toàn.

Hệ số α_Y được sử dụng để tính điểm tương đương.

Giống như các phép chuẩn độ khác, trong chuẩn độ EDTA cần phải chú ý tới 4 vùng:

- Chuẩn độ 0 %
- Chuẩn độ > 0% và < 100%
- Điểm tương đương
- Vùng sau điểm tương đương

Ví dụ 5.19

Xây dựng đường cong chuẩn độ đối với 50 mL dung dịch Cd^{2+} $5{,}0.10^{-3}$ M sử dụng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M. Giả sử phản ứng chuẩn độ ở pH 10 với dung dịch đệm là 0,01 M trong NH_3.

Vì pH =10, nên EDTA tồn tại trong dung dịch chủ yếu là Y^{4-}. Ngoài ra, EDTA phải cạnh tranh với NH_3 để giành ion Cd^{2+}. Để xác định đường cong chuẩn độ, ta phải tính hằng số tạo thành điều kiện cho CdY^{2-}. Từ các giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ bằng 0,37 ở pH = 10 và $\alpha_{Cd^{2+}}$ bằng 0,0881 khi nồng độ NH_3 là 0,10M. Sử dụng các giá trị này, hằng số tạo thành điều kiện là:

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{Cd^{2+}} = (2{,}9.10^{16})(0{,}37)(0{,}0881) = 9{,}5.10^{14}$$

http://tieulun.hopto.org

Do K_f'' lớn nên có thể xử lý phản ứng chuẩn độ khi phản ứng xảy ra hoàn toàn:

$$Cd^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow CdY^{2-}(aq)$$

Bước tiếp theo trong tính toán đường cong chuẩn độ là để xác định thể tích EDTA tiêu tốn để đạt đến điểm tương đương, V_{eq}. Tại điểm tương đương ta có:

$$\text{Số mol EDTA} = \text{Số mol } Cd^{2+}$$

$$M_{EDTA} \times V_{EDTA} = M_{Cd} \times V_{Cd} \quad (5.88)$$

Thay các giá trị đã biết tính cho V_{eq}:

$$V_{eq} = V_{EDTA} = \frac{M_{Cd}V_{Cd}}{M_{EDTA}} = \frac{(5{,}00.10^{-3}M)(50{,}0mL)}{0{,}010M} = 25{,}0mL \text{ EDTA} \quad (5.89)$$

Trước điểm tương đương, Cd^{2+} tồn tại một lượng dư và pCd được xác định bằng nồng độ không phản ứng của Cd^{2+}. Bởi vì không phải tất cả ion Cd^{2+} là tự do hoàn toàn. Một phần ion này sẽ tạo phức với NH_3, do vậy cần phải tính đến sự có mặt của NH_3 trong dung dich.

Ví dụ, sau khi thêm 5,0 mL EDTA, tổng nồng độ của Cd^{2+} là:

$$C_{Cd} = \frac{\text{số mol ban đầu của } Cd^{2+} - \text{số mol EDTA thêm vào}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{M_{Cd}V_{Cd} - M_{EDTA}V_{EDTA}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(5{,}0.10^{-3}M)(50{,}0\ mL) - (0{,}010\ M)(5{,}0\ mL)}{50{,}0\ mL + 5{,}0\ mL} = 3{,}64.10^{-3}\ M$$

Nồng độ Cd^{2+} tự do là:

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd} \times C_{Cd} = (0{,}0881)(3{,}64.10^{-3}\ M) = 3{,}21.10^{-4}\ M$$

$$pCd = -\log[Cd^{2+}] = -\log(3{,}21.10^{-4}) = 3{,}49$$

Ở điểm tương đương tất cả Cd^{2+} ban đầu đều ở dạng CdY^{4-}. Nồng độ Cd^{2+} tự do được xác định bởi sự phân ly của phức CdY^{2-}. Trước hết, ta tính nồng độ của CdY^{2-}.

$$[CdY^{2-}] = \frac{\text{số mol ban đầu của } Cd^{2+}}{\text{Tổng thể tích}} = \frac{M_{Cd}V_{Cd}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(5{,}00.10^{-3}\ M)(50{,}0\ mL)}{50{,}0\ mL + 25{,}0\ mL} = 3{,}33.10^{-3}\ M$$

Tiếp theo, ta giải cho nồng độ của Cd^{2+} khi cân bằng với CdY^{2-}. Tại điểm tương đương, $[Cd^{2+}]$ và $[Y^{4-}]$ trong dung dịch chuẩn độ là do phức CdY^{2-} phân ly. Gọi số số mol phân ly của CdY^{2-} là x, khi cân bằng:

http://tieulun.hopto.org

$$CdY^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + Y^{4-}$$

$$[CdY^{2-}] - x \quad x \quad x$$

$$K_f'' = \frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd}C_{EDTA}} = \frac{3{,}33.10^{-3} - x}{(x)(x)} = 9{,}5.10^{14}$$

$$x = C_{Cd} = 1{,}9.10^{-9}\ M$$

Một lần nữa, để tìm nồng độ của Cd^{2+} không tạo phức ta phải tính cho sự có mặt của NH_3; như vậy:

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0{,}0881)(1{,}9.10^{-9}\ M) = 1{,}70.10^{-10}\ M$$

và pCd bằng 9,77 tại điểm tương đương.

Sau điểm tương đương, EDTA dư và nồng độ của Cd^{2+} được xác định bởi sự phân ly của phức CdY^{2-}. Thứ nhất, ta tính nồng độ của CdY^{2-} và EDTA không phản ứng. Ví dụ, sau khi thêm 30,0 mL EDTA

$$[CdY^{2-}] = \frac{\text{số mol ban đầu của } Cd^{2+}}{\text{Tổng thể tích}} = \frac{M_{Cd}V_{Cd}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(5{,}00.10^{-3}\ M)(50{,}0\ mL)}{50{,}0\ mL + 30{,}0\ mL} = 3{,}13.10^{-3}\ M$$

$$C_{EDTA} = \frac{M_{EDTA}V_{EDTA} - M_{Cd}V_{Cd}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(0{,}010\ M)(30{,}0\ mL) - (5{,}00.10^{-3}\ M)(50\ mL)}{50{,}0\ mL + 30{,}0\ mL}$$

$$= 6{,}25.10^{-4}\ M$$

Thay vào phương trình:

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd}C_{EDTA}}$$ và giải cho $[Cd^{2+}]$

$$\frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd}C_{EDTA}} = \frac{3{,}13.10^{-3}\ M}{C_{Cd}\ (6{,}25.10^{-4}\ M)} = 9{,}5.10^{14}$$

$C_{Cd} = 5{,}4.10^{-15}$M

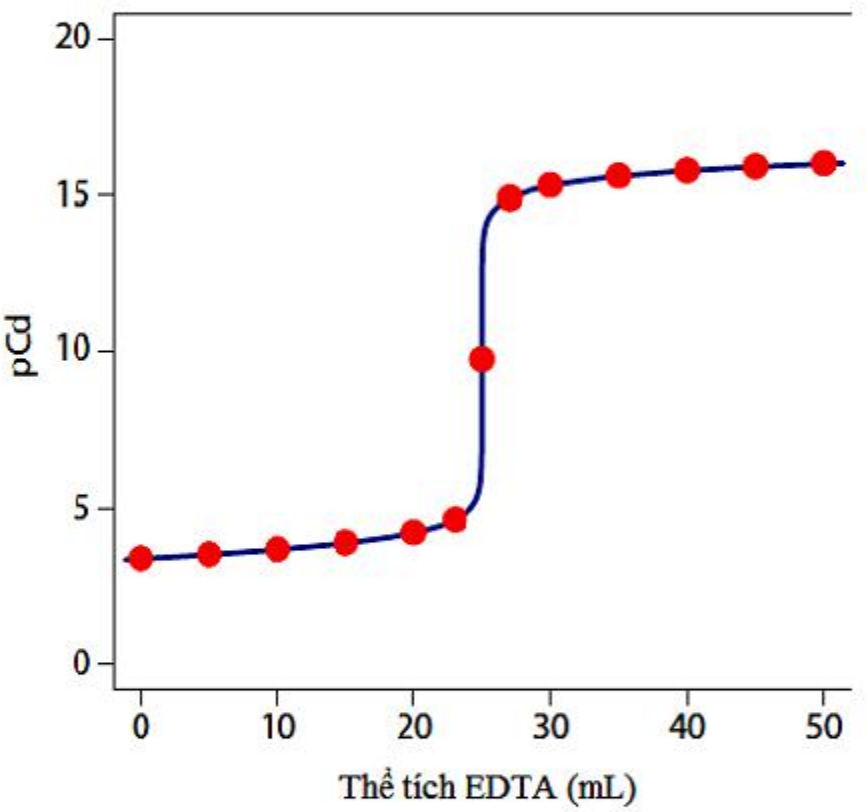
$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0{,}0881)(5{,}1.10^{-15}\ M) = 4{,}8.10^{-16}\ M$$

Bảng 5.20 đưa ra kết quả thu được pCd khi chuẩn độ 50,0 mL dung dịch Cd^{2+} $5{,}0.10^{-3}$ M với dung dịch EDTA 0,010 M ở pH = 10 trong sự có mặt của NH_3 0,010 M. Hình 5.34 biểu diễn đường cong chuẩn độ của pCd theo thể tích EDTA.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 5.20. *Kết quả chuẩn độ dung dịch Cd^{2+} với dung dịch chuẩn EDTA*

Thể tích của EDTA (mL)	pCd	Thể tích của EDTA (mL)	pCd
0,00	3,36	27,0	14,95
5,00	3,49	30,0	15,33
10,0	3,66	35,0	15,61
15,0	3,87	40,0	15,76
20,0	4,20	45,0	15,86
23,0	4,62	50,0	15,94
25,0	9,77		



Hình 5.34. *Đường cong chuẩn độ Cd^{2+} bằng EDTA*

Ví dụ 5.20

Tính toán pMg sau khi thêm 5,00, 50,00 và 51,00 mL dung dịch chuẩn EDTA 0,0500M vào 50 mL dung dịch Mg^{2+} 0,0500 M ở pH = 10. Biết $K_f = 10^{8,79} = 6,2.10^8$ và $\alpha_{Y^{4-}}$ ở pH = 10,0 bằng 0,30.

- Tính số mL EDTA tại điểm tương đương:

$$(V_{EDTA}\ (mL))(0,0500\ M) = (50,00\ mL)(0,0500 M) \Rightarrow V_{EDTA} = 50,00\ mL$$

- Trước điểm tương đương, chuẩn độ với 5,0 mL EDTA

Trước điểm tương đương, nồng độ Mg^{2+}, [Mg^{2+}] là nồng độ của Mg^{2+} không phản ứng với EDTA. Có thể bỏ qua sự phân ly của phức MgY^{2-}.

http://tieulun.hopto.org

$$[Mg^{2+}] = \frac{[(0{,}0500M\ Mg^{2+})(0{,}0500L) - (0{,}0500M\ EDTA)(0{,}0050L)]}{[0{,}0500L + 0{,}0050L]}$$

$$[Mg^{2+}] = 0{,}0409M \Rightarrow pMg^{2+} = -\log[Mg^{2+}] = 1{,}39$$

• Tại điểm tương đương (thêm 50 mL EDTA), tất cả Mg^{2+} tạo phức với EDTA ở dạng MgY^{2-}. Nồng độ Mg^{2+} trong dung dịch là do MgY^{2-} phân ly.

$$[MgY^{2-}] = (0{,}0500M)\frac{(0{,}0500L)}{(0{,}0500L + 0{,}0500L)}$$

$$[MgY^{2-}] = 0{,}0250M$$

$$K_f^{'} = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Mg(Y)^{2-}]}{[Mg^{2+}][\mathrm{EDTA}]}$$

$$\Rightarrow (6{,}2.10^{8})(0{,}30) = \frac{(0{,}0250 - x)}{(x)(x)}$$

$$\Rightarrow x = [Mg^{2+}] = [EDTA] = 1{,}16.10^{-5} \Rightarrow pMg^{2+} = 4{,}94$$

• Sau điểm tương đương (thêm 51 mL dung dịch EDTA)

Thực tế là sau điểm tương đương, tất cả ion Mg^{2+} ở dạng MgY^{2-} và lượng dư EDTA không phản ứng. Một lượng nhỏ ion Mg^{2+} tự do cân bằng với MgY^{2-} và EDTA.

✓ Tính lượng dư EDTA:

$$[EDTA] = \frac{(0{,}0500M)(0{,}0010L)}{(0{,}0500L + 0{,}0510L)}$$

$$[EDTA] = 4{,}95.10^{-4}M$$

✓ Tính nồng độ MgY^{2-}

$$[MgY^{2-}] \approx (0{,}0500M)\frac{(0{,}0500L)}{(0{,}0500L + 0{,}0510L)}$$

$$[MgY^{2-}] \approx 0{,}0248M$$

✓ Tính nồng độ Mg^{2+}

Nồng độ Mg^{2+} sau điểm tương đương cân bằng với EDTA và MgY^{2-}:

$$K_f^{'} = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Mg(EDTA)^{2-}]}{[Mg^{2+}][EDTA]}$$

http://tieulun.hopto.org

$$\Rightarrow (6{,}2.10^{8})(0{,}30) = \frac{(0{,}0248M)}{(x)(4{,}95.10^{-4}M)}$$

$$\Rightarrow x = [Mg^{2+}] = 2{,}7.10^{-7} \Rightarrow pMg^{2+} = 6{,}57$$

5.4.4. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA

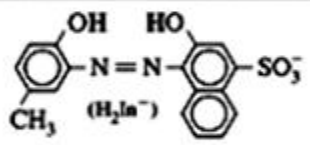
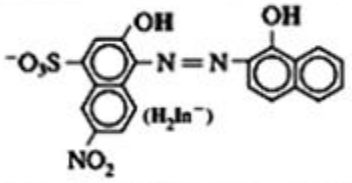
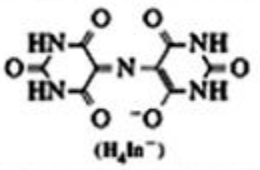
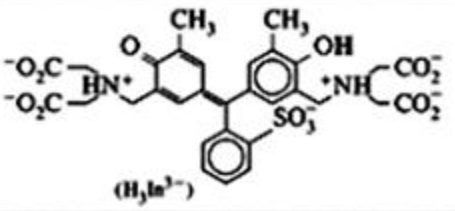
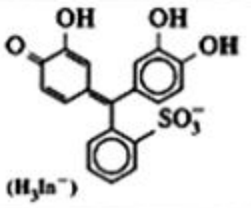
Hầu hết các chất chỉ thị cho chuẩn độ phức chất là các chất màu hữu cơ – được biết là các chất chỉ thị màu kim loại. Đó là những phức bền với ion kim loại. Chỉ thị, In^{m-}, được thêm vào dung dịch chuẩn độ, nó sẽ tạo phức bền với ion kim loại, MIn^{n-}. Khi thêm EDTA, nó sẽ phản ứng với các ion kim loại tự do và sau đó thế cho chất chỉ thị từ phức MIn^{n-}.

$$MIn^{n-} + Y^{4-} \rightarrow MY^{2-} + In^{m-} \qquad (5.90)$$

Nếu MIn^{n-} và In^{m-} có màu khác nhau, chúng sẽ thay đổi màu ở điểm cuối.

Độ chính xác của điểm cuối chỉ thị phụ thuộc vào cường độ của phức chỉ thị - kim loại và phức EDTA – kim loại. Nếu phức chỉ thị - kim loại quá bền, sự thay đổi màu xảy ra sau điểm tương đương. Nếu phức chỉ thị - kim loại quá yếu, điểm cuối sẽ xảy ra trước điểm tương đương. Bảng 5.21 cung cấp các chất chỉ thị màu kim loại và pH để chuẩn độ các ion kim loại bằng EDTA.

Bảng 5.21. *Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ EDTA*

Tên	Cấu trúc	pK_a	Màu của chỉ thị	Màu của phức
Calmagite		$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- đỏ HIn^{2-} xanh In^{3-} vàng da cam	Đỏ nho
Eriochrome black T		$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^- đỏ HIn^{2-} xanh In^{3-} vàng da cam	Đỏ nho
Murexide		$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_4In^- tím đỏ H_3In^{2-} tím H_2In^{3-} xanh	Vàng (với Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}); đỏ với Ca^{2+}
Xylenol orange		$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	H_5In^- vàng H_4In^{2-} vàng H_3In^{3-} vàng H_2In^{4-} tím HIn^{5-} tím In^{6-} tím	Đỏ
Pyrocatechol violet		$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	H_4In red H_3In^- yellow H_2In^{2-} violet HIn^{3-} red-purple	Xanh

http://tieulun.hopto.org

5.4.5. Các kỹ thuật chuẩn độ EDTA

1. Tất cả các nguyên tố có thể xác định bằng chuẩn độ EDTA và các kỹ thuật chuẩn độ thường được sử dụng bao gồm:

- ✓ Chuẩn độ trực tiếp
- ✓ Chuẩn độ ngược
- ✓ Chuẩn độ thay thế
- ✓ Chuẩn độ gián tiếp
- ✓ Các tác nhân che

Chuẩn độ tực tiếp được thực hiện trong điều kiện dung dịch phân tích được điều chỉnh đến pH thích hợp và chuẩn độ với EDTA. Để tránh kết tủa hydroxyt kim loại có thể cần có các tác nhân tạo phức bổ trợ. Ví dụ NH_3.

Chuẩn độ ngược là thêm một lượng dư đã biết của EDTA vào dung dịch phân tích để tạo phức với ion kim loại phân tích. Lượng EDTA dư được chuẩn độ với dung dịch chuẩn của một ion kim loại thứ hai. Ion kim loại thứ hai này phải không được thay thế ion kim loại cần phân tích trong phức với EDTA. Nghĩa là hằng số tạo thành điều kiện của ion kim loại phân tích phải lớn hơn hằng số tạo thành điều kiện của ion kim loại thứ hai với EDTA:

$$K_{f(pt)}\alpha_{Y^{4-}} > K_{f(kl2)}\alpha_{Y^{4-}} \qquad (5.91)$$

Trong đó $K_{f(pt)}$ là hằng số tạo thành của ion kim loại cần phân tích với EDTA, $K_{f(kl2)}$ là hằng số tạo thành của ion kim loại được sử dụng để xác định lượng EDTA dư.

Chuẩn độ thay thế là sử dụng cho một số ion kim loại không thỏa mãn với các chỉ thị kim loại. Chất phân tích (M^{n+}) được xử lý với lượng dư $Mg(EDTA)^{2-}$ giải phóng ra ion Mg^{2+}, nghĩa là, hằng số tạo thành điều kiện của ion kim loại M^{n+} phải lớn hơn hằng số tạo thành điều kiện của Mg^{2+}:

$$K_{f(M^{n+})}\alpha_{Y^{4-}} > K_{f(Mg^{2+})}\alpha_{Y^{4-}} \qquad (5.92)$$

Phương trình phản ứng thế xảy ra như sau:

$$M^{n+} + Mg(EDTA)^{2-} \rightarrow M(EDTA)^{n-4} + Mg^{2+} \qquad (5.93)$$

Chuẩn độ gián tiếp được sử dụng để xác định các anion có thể kết tủa với ion kim loại. các anion kết tủa từ dung dịch bằng cách cho một lượng dư kim loại, sau đó lọc rửa kết tủa và cho phản ứng với lượng dư

http://tieulun.hopto.org

EDTA để hòa tan kim loại. Lượng dư EDTA được chuẩn độ với dung dịch chuẩn Mg^{2+}. Ví dụ, xác định ion SO_4^{2-} trong dung dịch bằng cách kết tủa với Ba^{2+}:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Hòa tan $BaSO_4$ bằng lượng dư EDTA, xác định lượng dư EDTA với dung dịch Mg^{2+}.

$$BaSO_4 + EDTA \rightarrow Ba - EDTA + SO_4^{2-} + EDTA \text{ dư}$$

Các tác nhân che là sử dụng một tác nhân nào đó thêm vào dung dịch phân tích để ngăn cản một số ion kim loại phản ứng với EDTA. Để thỏa mãn điều kiện là một tác nhân che, hằng số tạo thành của nó với ion kim loại phải lớn hơn hằng số tạo thành của phức kim loại với EDTA. Ví dụ, anion F^- có thể tạo phức với ion Al^{3+} ngăn cản không cho phản ứng với EDTA:

$$K_{f(AlF_6^{3-})} > K_{f(Al(EDTA))}$$

$$Al^{3+} + F^- \rightarrow AlF_6^{3-}$$

5.4.6. Ứng dụng chuẩn độ phức chất trong phân tích môi trường

- ***Xác định độ cứng trong nước tự nhiên và nước thải***

Nước tự nhiên hòa tan các muối hữu cơ khi chảy qua đất và đá. Nước chứa một lượng đáng kể ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} và Fe^{3+} được gọi là nước cứng. Ion Ca^{2+} và Mg^{2+} là nguồn độ cứng chính trong nước. Độ cứng trong nước gây là những vấn đề cho nước sinh hoạt và trong công nghiệp. Các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} phản ứng với xà phòng tạo thành những muối không tan trong nước. Điều này dẫn đến xà phòng bị giảm khả năng làm sạch và các muối không tan Ca^{2+} và Mg^{2+} của các axit béo tạo ra những váng dính vào chậu rửa, bồn tắm và quần áo. Khi nước chứa một lượng lớn hydrocarbonat được đun nóng, carbonat của Ca, Mg và Fe sẽ kết tủa bên trong các đường ống và các nồi hơi. Rõ ràng việc phân tích độ cứng trong nước tự nhiên và nước thải rất quan trọng. Do độ cứng trong nước chủ yếu do các ion của Ca và Mg đóng góp nên thực tế chỉ cần xác định nồng độ của các ion này.

Ta có thể xác định tổng lượng ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước bằng phương chuẩn độ mẫu nước với dung dịch chuẩn EDTA sử dụng chất chỉ thị là Eriochrome Black (ErioT). Trong dung dịch đệm pH = 10, ErioT phân ly tạo thành ion $[H\text{-rioT}]^{2-}$ có màu xanh liên kết với ion Mg^{2+} hoặc Ca^{2+} tạo ra phức có màu đỏ nho. Các phản ứng của $[H\text{-ErioT}]^{2-}$ với Ca^{2+} và Mg^{2+} ở pH = 10 là các phản ứng thuận nghịch:

http://tieulun.hopto.org

$$Ca^{2+}_{(aq)} + [H\text{-}ErioT]^{2-}_{(aq,xanh)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [Ca\text{-}ErioT]^{-}_{(aq\text{-}đỏ\ nho)} + H_3O^{+}_{(aq)} \quad (5.94)$$

$$Mg^{2+}_{(aq)} + [H\text{-}ErioT]^{2-}_{(aq,\ xanh)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [Mg\text{-}ErioT]^{-}_{(aq,\ đỏ\ nho)} + H_3O^{+}_{(aq)} \quad (5.95)$$

Các phức của ion Ca^{2+} và Mg^{2+} với EDTA và $[H\text{-}ErioT]^{2-}$ có độ bền khác nhau. Thứ tự giảm độ bền được sắp xếp như sau:

$$[Ca\text{-}EDTA]^{2-} > [Mg\text{-}EDTA]^{2-} > [Mg\text{-}ErioT]^{-} > [Ca\text{-}ErioT]^{-} \quad (5.96)$$

Nếu ta cho vài giọt dung dịch chỉ thị ErioT vào nước có pH đệm thích hợp chứa ion Ca^{2+} và Mg^{2+}, lượng nhỏ phức $[Mg\text{-}ErioT]^{-}$ được tạo thành làm cho dung dịch có màu đỏ nho. Màu đỏ nho tồn tại cho đến khi thêm EDTA để đạt đến điểm cuối chuẩn độ. Phản ứng chuẩn độ xảy ra lần lượt như sau:

$$Ca^{2+}_{(aq)} + [EDTA]^{4-}_{(aq)} \rightarrow [Ca\text{-}EDTA]^{2-}_{(aq)} \quad (5.97)$$

$$Mg^{2+}_{(aq)} + [EDTA]^{4-}_{(aq)} \rightarrow [Mg\text{-}EDTA]^{2-}_{(aq)} \quad (5.98)$$

Ta đạt đến điểm cuối chuẩn độ khi màu đỏ nho của các phức của Ca và Mg với ErioT biến mất. Dung dịch chuẩn độ trở thành màu xanh do ion $[H\text{-}ErioT]^{2-}$ được giải phóng.

5.5. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA - KHỬ

Chuẩn độ oxy hóa - khử là dựa vào điện tích thực trong số oxy hóa của một chất. Chất chuẩn là tác nhân oxy hóa. Chuẩn độ oxy hóa - khử được áp dụng trong kỹ thuật môi trường để xác định COD, xác định Fe(III)/Fe(II), xác định oxy hòa tan (DO)…

5.5.1. Lý thuyết xác định điểm tương đương trong chuẩn độ oxy hóa - khử

Xác định điểm tương đương trong chuẩn độ oxy hóa - khử dựa vào nồng độ của dạng oxy hóa và dạng khử của tất cả các chất liên quan:

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox} \quad (5.99)$$

Ví dụ:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (5.100)$$

Điểm tương đương oxy hóa - khử tại đó $E_{thuận} = E_{nghịch}$

$$E_{cell} = 0$$

http://tieulun.hopto.org

Vì E phụ thuộc vào nồng độ:

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \qquad (5.101)$$

Tại điểm tương đương:

$$E_A{}^0 - \frac{0{,}0592}{n_A}\log\frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = E_B{}^0 - \frac{0{,}0592}{n_B}\log\frac{[B_{red}]}{B_{ox}]} \qquad (5.102)$$

Vì tại điểm tương đương $A_{red} = B_{ox}$ và $B_{red} = A_{ox}$, nên có thể giản ước thành:

$$E_{eq} = \frac{n_A E_A{}^0 + n_B E_B{}^0}{n_A + n_B} \qquad (5.103)$$

Phương trình trên chỉ đúng khi A_{red}, A_{ox} và B_{red}, B_{ox} liên quan trong phản ứng.

Ví dụ, xác định E_{eq} đối với phản ứng sau:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (5.104)$$

$$E^0{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}771\ V \qquad (5.105)$$

$$E^0{}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1{,}70V \qquad (5.106)$$

$n_{Fe} = 1$, $n_{Ce} = 1$

$$E_{eq} = \frac{1{,}70V + 0{,}771V}{2} = 1{,}24V$$

Đối với một hệ phức tạp, xác định E_{eq} sẽ trở nên phức tạp hơn. Ví dụ, ion H^+ sẽ được tính đến trong phản ứng:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7{}^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (5.107)$$

Trước hết, tính E_{eq} đối với hệ Fe^{2+}/Fe^{3+} và $Cr_2O_7{}^{2-} / Cr^{3+}$

$$E_{eq} = E^0{}_{Fe} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \qquad (5.108)$$

$E^0 = 0{,}771$ V

$$E_{eq} = E^0{}_{Cr} - \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7{}^{2-}][H^+]^{14}} \qquad (5.109)$$

$E^0 = 1{,}33$ V

Cộng hai phương trình lại với nhau ta được:

http://tieulun.hopto.org

$$7E_{eq} = E^0{}_{Fe} + 6E^0{}_{Cr} - \log\frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[Fe^{3+}][Cr_2O_7{}^{2-}][H^+]^{14}} \qquad (5.110)$$

Tại điểm tương đương:

Trong phản ứng oxy hóa - khử, đơn vị phản ứng là electron di chuyển từ tác nhân khử tới tác nhân oxy hóa. Số đơn vị phản ứng đối với tác nhân khử bằng số electron giải phóng ra trong khi oxy hóa nó. Đối với tác nhân oxy hóa, số đơn vị phản ứng đã cho bằng số electron cần để gây ra sự khử của nó. Do vậy,

$$[Fe^{2+}] = 6\,[Cr_2O_7{}^{2-}] \qquad (5.111)$$

$$[Fe^{3+}] = 3\,[Cr^{3+}] \qquad (5.112)$$

$$E_{eq} = \frac{E^0{}_{Fe} + 6E^0{}_{Cr}}{7} - \frac{0{,}0592}{7}\log\frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \qquad (5.113)$$

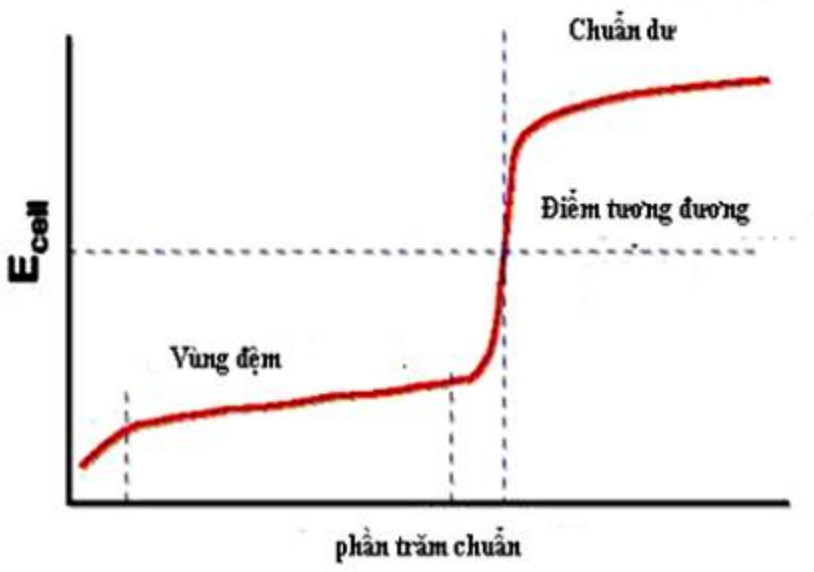
$$E_{eq} = 1{,}25V - 8{,}46\times10^{-3}\log\frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \qquad (5.114)$$

Như vậy, E_{eq} phụ thuộc vào $[Cr^{3+}]$ và $[H^+]$. Điều này giải thích trong phản ứng oxy hóa - khử thường sử dụng trong môi trường axit có nồng độ 1M và dung dịch loãng. Nếu chuẩn độ trong điều kiện như vậy thì E_{eq} sẽ là:

$$E_{eq} = 1{,}25V - 8{,}46\times10^{-3}\log\frac{2[Cr^{3+}]}{[1]^{14}} \qquad (5.115)$$

Có thể thấy E_{eq} chỉ phụ thuộc vào $[Cr^{3+}]$ và có giá trị nhỏ.

Giống như chuẩn độ axit –baz, ta cũng thu được đường cong chuẩn độ trong chuẩn độ oxy hóa - khử (hình 5.35).



Hình 5.35. *Đường cong chuẩn độ oxy hóa - khử*

http://tieulun.hopto.org

5.5.2. Xây dựng đường cong chuẩn độ oxy hóa – khử

Có bốn vùng chuẩn độ có ý nghĩa để xây dựng đường cong chuẩn độ:

- Vùng trước khi chuẩn độ – 0% chuẩn độ
- Vùng đệm - > 0% < nhỏ hơn điểm tương đương
- Điểm tương đương
- Vùng sau điểm tương đương

1. 0% chuẩn độ

Không giống như trong chuẩn độ axit và baz, không thể tính được các nồng độ trong vùng này. Tại thời điểm ban đầu chưa xuất hiện Ce^{4+} và Ce^{3+} do vậy phản ứng chưa hoàn toàn.

2. Vùng đệm

Giữa 0% và 100% chuẩn độ có thể sử dụng phương trình Nernst đối với tỷ số $Fe^{2+/}Fe^{3+}$:

$$E_{Fe} = 0{,}0771 - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \qquad (5.116)$$

Để cho đơn giản trong tính toán, sử dụng % chuẩn:

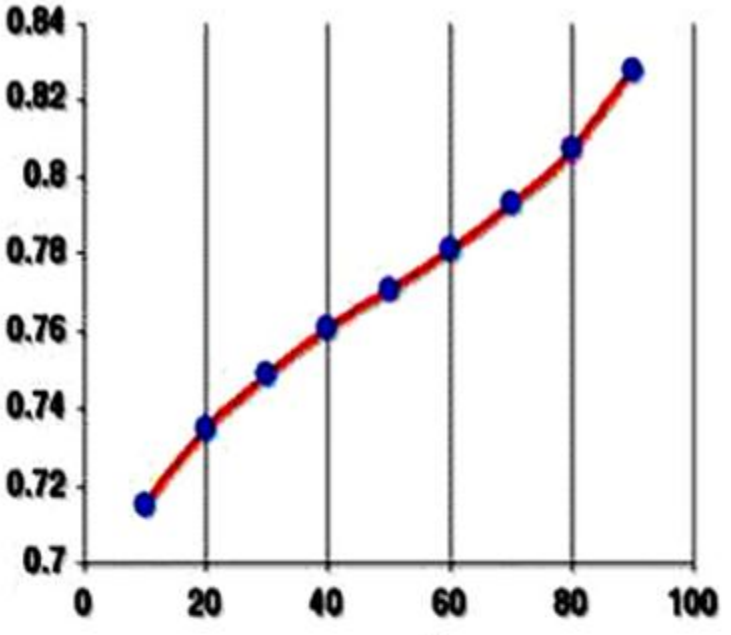
$$E_{Fe} = 0{,}0771 - 0{,}0592 \log \frac{\%Fe^{2+}}{\%Fe^{3+}} \qquad (5.117)$$

kết quả xác định E_{Fe} trong vùng đệm đưa ra bảng 5.22 và hình 5.36.

Bảng 5.22. *Kết quả xác định Fe trong vùng đệm*

Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe^{3+}	E (V)
10	90	9	0,715
20	80	4	0,735
30	70	2,33	0,749
40	60	1,5	0,761
50	50	1	0,771
60	40	0,67	0,781
70	30	0,43	0,793
80	20	0,25	0,807
90	10	0,11	0,828

http://tieulun.hopto.org



Hình 5.36. *Đường cong chuẩn độ Fe trong vùng đệm*

Có thể thấy thế của Fe thay đổi từ 10% đến 90% chuẩn độ thay đổi chỉ 0,113 V.

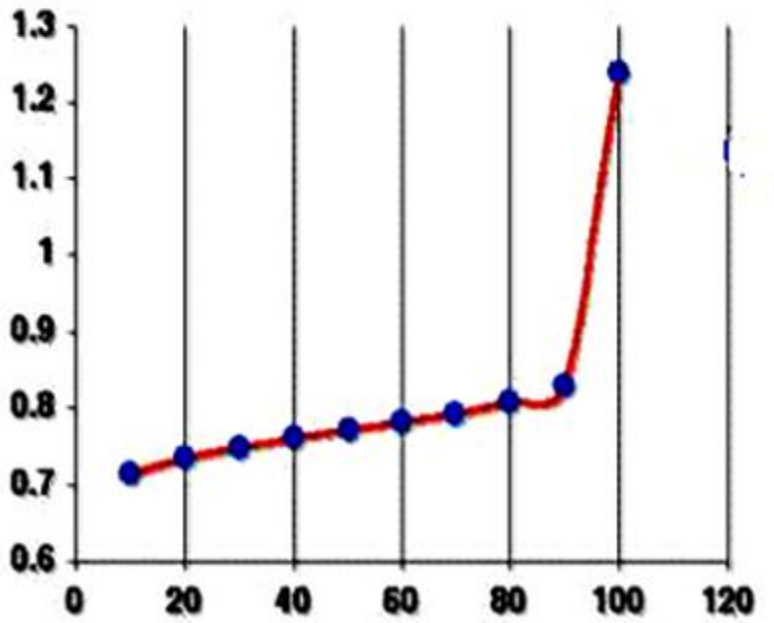
3. Điểm tương đương

Tại điểm tương đương sử dụng phương trình đầy đủ để tính thế của hệ:

$$E_{eq} = \frac{1{,}70V + 0{,}771V}{2} \qquad (5.118)$$

$= 1{,}24$ V

Đường cong chuẩn độ được biểu diễn trong hình 5.37.



Hình 5.37. *Đường cong chuẩn độ Fe ở điểm tương đương*

4. Chuẩn dư

Tại vùng chuẩn độ dư (trên 100% chuẩn), sự thay đổi chính là Ce^{4+} được thêm vào và pha loãng dung dịch của Ce^{3+}.

http://tieulun.hopto.org

Nếu toàn bộ Fe^{2+} đã chuyển thành Fe^{3+}; trong công thức tính thế, chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ các mức oxy hóa của ceri. Như vậy, lượng của Ce^{3+} và Ce^{4+} được xem là tổng thể tích của hệ.

Giả sử bắt đầu chuẩn độ với 100 ml dung dịch Fe^{2+} và chất chuẩn là dung dịch Ce^{4+} 0,1M.

Tại điểm tương đương: thể tích dung dịch là 200 ml; $[Ce^{3+}] = 0,05M$.

Ở 10% chuẩn độ dư nghĩa là bổ sung 10 ml vào dung dịch Ce^{4+}, do vậy:

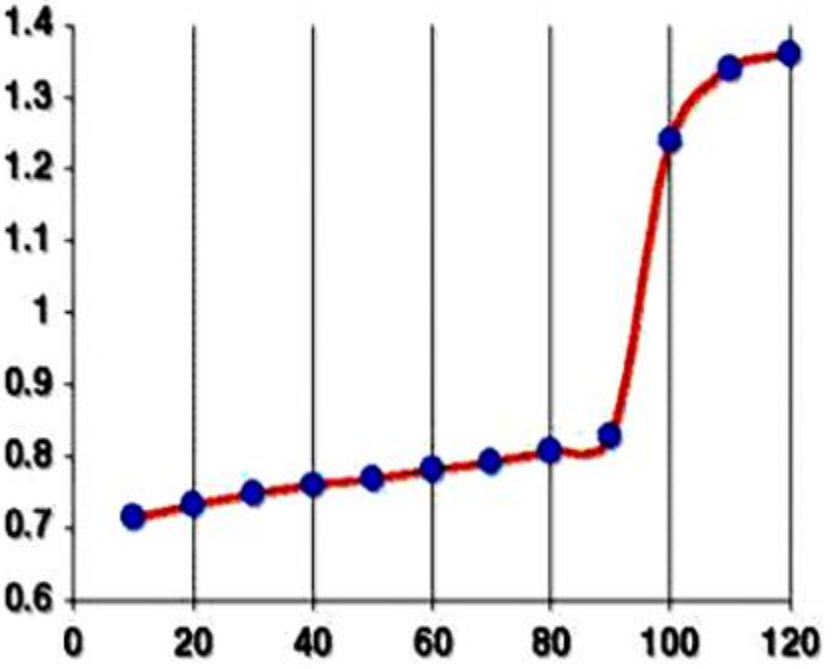
$[Ce^{3+}] = 0,0476$ M; $[Ce^{4+}] = 0,00476$M. Thế điện cực E của hệ được xác định:

$$E = 1,40 - 0,0592 \log \frac{0,0476}{0,00476} \qquad (5.119)$$

$$= 1,34 \text{ V}$$

Một cách tương tự, khi chuẩn độ đến 20%, ta có E = 1,36V

Đường cong chuẩn độ oxy hóa – khử đầy đủ được minh họa trên hình 5.38.



Hình 5.38. *Đường cong chuẩn độ hoàn chỉnh xác định Fe*

5.5.3. Một số tác nhân oxy hóa sử dụng để oxy hóa chất phân tích

- **Natri bismuthate – $NaBiO_3$** là một tác nhân oxy hóa mạnh. $NaBiO_3$ có thể oxy hóa Mn^{2+} thành MnO_4^-.

- **Ammonium peroxydisulfate – $(NH_4)_2S_2O_8$**

Trong môi trường axit nó thể oxy hóa Cr(III) thành Cr(VI), Mn(II) thành (Mn(VII) và Ce(III) thành Ce(IV).

$$Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}; Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-; Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} \qquad (5.120)$$

http://tieulun.hopto.org

Khử lượng dư $(NH_4)_2S_2O_8$ bằng cách thêm vào một ít ion Ag^+:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{Ag^+} 4SO_4^{2-} + O_2(kh) + 4H^+ \qquad (5.121)$$

- **Peroxide**

Tính oxy hóa không mạnh bằng các tác nhân nói trên và phải luôn sử dụng trong môi trường axit:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \qquad (5.122)$$

Lượng dư H_2O_2 có thể khử bằng cách đun sôi dung dịch.

5.5.4. Dung dịch chuẩn trong chuẩn độ oxy hóa – khử

- **$Cr_2O_7^{2-}$, $E^0 = 1,44V$**

$Cr_2O_7^{2-}$ là chất chuẩn sơ cấp, chất chỉ thị được sử dụng trong chuẩn độ với $Cr_2O_7^{2-}$ là axit diphenylaminsulphonic. Dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ rất bền có thể giữ được trong một năm ở điều kiện bình thường. Cặp oxy hóa – khử là cơ sở để sử dụng dichromat là tác nhân oxy hóa trong chuẩn độ oxy hóa - khử dựa vào phương trình:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,\ E^0 = 1,33V \qquad (5.123)$$

Thế điều kiện đối với hệ oxy hóa – khử này phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của axit sử dụng. Giá trị $E^0 = 1,33$ V được đo khi hệ sử dụng H_2SO_4 có nồng độ 6,0 M. Nếu nồng độ axit giảm xuống 1,0 M, $E^0 = 1,03$ V. Khi môi trường axit là HCl 1,0 M, E^0 sẽ giảm xuống 1,0 V.

Áp dụng chủ yếu của kali bichromat là chuẩn độ trực tiếp với ion Fe^{2+} theo phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (5.124)$$

Để đảm bảo xác định chính xác cao điểm cuối, chuẩn độ được tiến hành với sự có mặt của axit H_3PO_4. Ở điều kiện này thế của hệ Fe^{3+}/Fe^{2+} bị giảm vì Fe^{3+} tạo phức $FeH_2PO_4^{2-}$.

- **MnO_4^-, $E^0 = 1,51V$**

Dung dịch phải được chuẩn hóa với dung dịch chuẩn sơ cấp $H_2C_2O_4$. Do MnO_4^- từ từ bị hỏng và tạo thành MnO_2. Sử dụng dung dịch MnO_4^- làm chất chuẩn không cần chất chỉ thị. Tính chất oxy hóa – khử của permanganat là mối quan hệ trực tiếp tới pH của môi trường trong đó sự chuẩn độ tiến hành trong môi trường axit MnO_4^- bị khử theo phản ứng:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^0 = 1,51\ V \qquad (5.125)$$

http://tieulun.hopto.org

Trong môi trường axit yếu, trung tính hoặc môi trường kiềm trung bình ($3 < pH < 12$) MnO_4^- bị khử định lượng thành MnO_2:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (5.126)$$

Trong môi trường kiềm mạnh, MnO_4^- bị khử thành MnO_4^{2-}:

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (5.127)$$

Chuẩn độ với MnO_4^- có tính động học thấp trong một vài trường hợp. Để kiểm soát tốc độ phản ứng, người ta thường sử dụng xúc tác hoặc nhiệt độ để làm tăng tốc độ phản ứng cho quá trình chuẩn độ thuận lợi hơn. Ví dụ, phản ứng điển hình để chuẩn hóa dung dịch permanganat bằng axit oxalic:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (5.128)$$

Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ lạnh và chỉ xảy ra nhanh khi có mặt ion Mn^{2+}

Do thế của cặp MnO_4^-/Mn^{2+} quá cao nên có thể oxy hóa ion clorit thành chorin theo phản ứng:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \qquad (5.129)$$

Để tránh ảnh hưởng của ion Cl^-, không sử dụng HCl để tạo pH cho dung dịch chuẩn độ.

Kali permangant được sử dụng để chuẩn độ xác định Fe^{2+}. Phản ứng xảy ra như sau:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad (5.130)$$

Kali permanganat sử dụng để xác định H_2O_2 theo phản ứng:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \qquad (5.131)$$

- **Dung dịch Fe^{2+}**

Được sử dụng dưới dạng các muối:

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ trong H_2SO_4 1,0 N

Dung dịch chuẩn khử Fe^{2+} phải được chuẩn hóa hàng ngày trước khi sử dụng

- **Chất chuẩn khử iodit (I^-) – chuẩn độ gián tiếp**

Phản ứng của iodit được biết:

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad (5.132)$$

I_2 tạo thành không được sử dụng làm chỉ thị màu trực tiếp vì màu đậm và phản ứng với không khí. Sử dụng tinh bột là chỉ thị khi thêm lượng dư iodit. Sau đó chuẩn độ lượng dư iodit bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

http://tieulun.hopto.org

$$2I^- + Ox \rightarrow I_2 + Red$$

$$\downarrow$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{\cdot} \quad (5.133)$$

Tuy nhiên, dung dịch $Na_2S_2O_3$ không phải là chất chuẩn sơ cấp. Để chuẩn hóa, người ta sử dụng dung dịch chuẩn IO_3^-:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3\ I_3^- + 2\ H_2O \quad (5.134)$$

KI được thêm vào để tạo thành I_3^- tan tốt trong nước.

Mặc dù dung dịch $S_2O_3^{2-}$ chống được oxi hóa của không khí nhưng nó từ từ phân hủy:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S_{(r)} \quad (5.135)$$

5.5.5. Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ oxy hóa - khử

Để nhận biết điểm cuối trong chuẩn độ oxy hóa - khử có thể sử dụng phương pháp đo điện hóa học (dòng hoặc thế) hoặc sử dụng các chất chỉ thị oxy hóa – khử là các hợp chất hóa học thay đổi màu khi nó chuyển từ dạng oxy hóa thành dạng khử. Có hai loại chất chỉ thị trong phản ứng oxy hóa khử bao gồm chất chỉ thị chung và chất chỉ thị riêng biệt. Chất chỉ thị chung có tính chất thay đổi theo một hàm của thế (E). Chất chỉ thị riêng biệt là chất chỉ thị phản ứng với một chất hóa học đặc trưng trong chuẩn độ. Bảng 5.23 đưa ra một số chất chỉ thị được sử dụng trong chuẩn độ oxy hóa - khử.

5.5.5.1. Chất chỉ thị chung

Dựa vào sự thay đổi màu sắc với chỉ thị oxi hóa và chỉ thị khử:

$$Ind_{ox} + ne \rightarrow Ind_{red}$$

$$E = E^0_{ind} - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{[Ind_{red}]}{[Ind_{ox}]} \quad (5.136)$$

Để phân biệt sự chuyển màu rõ rệt cần sấp xỉ 10% chất chỉ thị chuyển từ dạng này sang dạng khác:

$$\frac{[Ind_{red}]}{[Ind_{ox}]} \leq \frac{1}{10} \text{ hoặc } \geq 10 \quad (5.137)$$

Thế của vùng thay đổi màu sẽ là:

$$E = E^0_{ind} \pm 0{,}0592/n \quad (5.138)$$

http://tieulun.hopto.org

Khoảng thế để chất chỉ thị thay đổi màu phụ thuộc vào số electron liên quan:

n = 1 $\Delta E = 0{,}118$ V

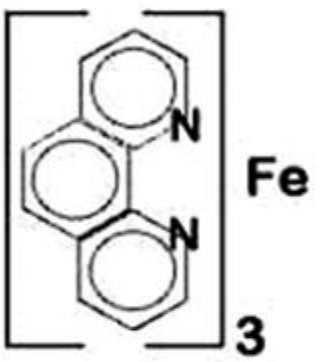
n = 2 $\Delta E = 0{,}0592$ V

n = 3 $\Delta E = 0{,}0395$ V

Để thuận lợi cho việc xác định điểm cuối, vùng thay đổi màu của chất chỉ thị sẽ phù hợp vùng thế ở điểm cuối của chuẩn độ.

Ví dụ chất chỉ thị

1,10 phenanthrolence (Phen)



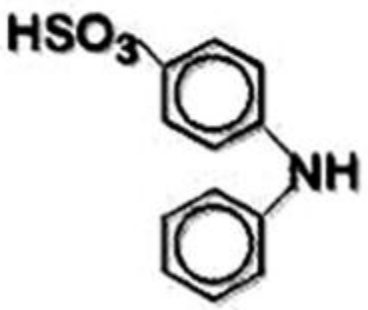
Phản ứng chuyển màu của phen:

$(Phen)_3Fe^{3+} + e \rightarrow (Phen)_3Fe^{2+}$

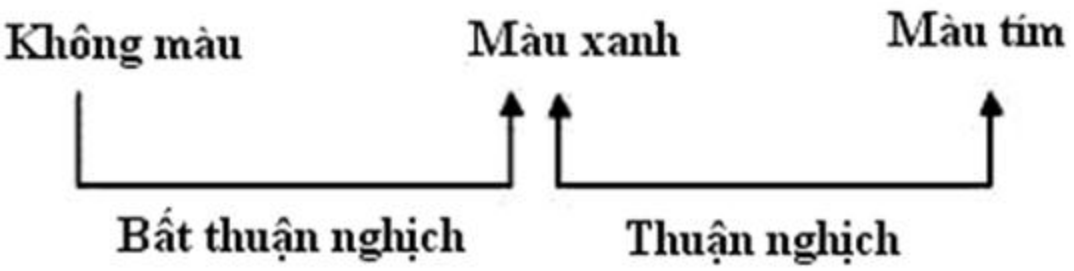
xanh hồng đỏ

$E^0 = 1{,}06V$

Diphenylamine sulphonic axid (dẫn suất của diphenylamine được sử dụng vì nó tan tốt trong nước). Chất chỉ thị này được sử dụng với Fe bằng phương pháp dicromat.



Thế chuyển màu của axit sulphonic diphenylamine, $E^0 = 0{,}80V$ với sự thay đổi màu liên tiếp và bất thuận nghịch:



(5.139)

http://tieulun.hopto.org

5.5.5.2. Chất chỉ thị riêng biệt

Tinh bột

$$\text{Tinh bột} + I_3^- \rightarrow \text{Phức màu xanh} \qquad (5.140)$$

Bảng 5.23. *Các chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ oxy hóa khử*

Chất chỉ thị (Indicator)	**Màu của dạng oxy hóa (In_{ox})**	**Màu của dạng khử (In_{red})**	**$E_{Inox/Inred}$**
Indigo tetrasulfate	Xanh	Không màu	0,36
Xanh methyl	Xanh	Không màu	0,53
Diphenylamine	Tím	Không màu	0,75
Axit sulfonic diphenyllamine	Tím đỏ	Không màu	0,85
Tri (2,2'-ipyridine) sắt	Xanh nhạt	Đỏ	1,120
Ferroin	Xanh nhạt	Đỏ	1,147
Tris (5-nitro-1,10-phenathroline	Xanh nhạt	Đỏ tím	

Sự chuyên màu phân biệt rất rõ và nhanh. Trong một số trường hợp, tinh bột được sử dụng gián tiếp. Ví dụ, khi chất chuẩn là chất oxy hóa, chỉ thị là phức màu của tinh bột và iot: ⇌

$$\text{Thiocyanat} + Fe^{2+} \xrightarrow{\text{Tinh bột - I}} \qquad (5.141)$$

5.5.6. Ứng dụng chuẩn độ oxy hóa khử trong phân tích môi trường

1. Xác định o*xy hòa tan*, xác định oxy hòa tan có thể bằng phương pháp chuẩn độ (phương pháp Winkler) hoặc sử dụng điện cực chọn lọc cho oxy hòa tan. Kết quả phân tích được biểu diễn theo mg/L hoặc % bão hòa của oxy. Nồng độ của oxy trong nước bão hòa phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và độ mặn của nước.

Trong phương pháp Winkler, oxy được cố định ngay lập tức sau khi thu mẫu bằng phản ứng với Mn^{2+} cùng với hỗn hợp kiềm iodit/axit:

$$Mn^{2+} + OH^- + 1/2O_2 \rightarrow MnO_2\,(r) + H_2O \qquad (5.142)$$

Sự có mặt của iodit và axit là để ngăn cản ảnh hưởng của của ion nitrit có thể oxy hóa ion Mn(II). Sau khi mẫu đưa về phòng thí nghiệm, mẫu được axit hóa với axit H_2SO_4 hoặc axit H_3PO_4. Các phản ứng phân tích xảy ra như sau:

http://tieulun.hopto.org

$$MnO_2 + 2I^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O \quad (5.143)$$

Lượng iot giải phóng ra được chuẩn độ với dung dịch chuẩn natri thiosulfat:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad (5.144)$$

Tổng phản ứng là:

$$2S_2O_3^{2-} + 2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + H_2O \quad (5.145)$$

Từ phản ứng có thể nhận thấy 4 mol thiosulfat tương đương với 1 mol oxy.

2. Xác định nhu cầu oxy hóa học, phân tích nhu cầu oxy hóa học (COD) liên quan đến các kỹ thuật trong đó phản ứng của mẫu với lượng dư tác nhân oxy hóa. Sau một thời gian cố định, nồng độ của tác nhân không phản ứng sẽ được xác định bằng quang phổ hoặc bằng chuẩn độ.

• Phương pháp đo giá trị dichromat 2 giờ, trong phương pháp này, mẫu nước được hồi lưu với dichromat trong axit H_2SO_4 đặc trong thời gian hai giờ:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (5.146)$$

Ag_2SO_4 cũng có thể cho thêm vào để làm chất xúc tác cho quá trình oxy hóa các rượu và các hợp chất hữu cơ có trọng lượng phân tử thấp. Lượng dư ion clo có thể ảnh hưởng và cho kết quả dương do phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O \quad (5.147)$$

Ảnh hưởng của ion Cl^- có thể loại trừ bằng cách thêm thủy ngân sulfat vào để tạo phức chloro.

Chuẩn lượng dư dichromat bằng Fe^{2+}:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (5.148)$$

Phản ứng oxy hóa bởi oxy được viết:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (5.149)$$

Từ phản ứng (5.148) một mol $Cr_2O_7^{2-}$ tiêu thụ sáu mol electron để tạo ra hai mol Cr^{3+}. Vì mỗi mol O_2 có thể tiêu thụ bốn mol electron để tạo ra một mol H_2O, do vậy một mol $Cr_2O_7^{2-}$ tương đương với 1,5 mol oxy.

Lượng dichromat dư cũng có thể xác định bằng cách đo hấp thụ ở bước sóng 620 nm.

• Kiểm tra permanganat, trong phương pháp này, lượng dư permanganat được thêm vào ở điệu kiện đặc biệt khoảng 3 phút trong nồi cách thủy cho tới 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Permanganat không phản ứng

http://tieulun.hopto.org

có thể được xác định bằng nhiều cách. Ví dụ, giải phóng ra iodin và chuẩn độ với thiosulfat:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5\ I_2 \qquad (5.150)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (5.151)$$

3. Xác định tổng clo dư, clo hóa nước cấp tạo ra một số thành phần của clo, nồng độ kết hợp của các thành phần này được gọi là tổng clo dư. Cl có thể tồn tại ở nhiều trạng thái oxy hóa như clo tự do, Cl_2, HOCl, OCl^- và clo dư kết hợp với NH_3 như NH_2Cl, $NHCl_2$ và NCl_3.

Tổng clo dư được xác định bằng cách sử dụng khả năng oxy hóa của Cl để chuyển I^- thành I_3^-. Lượng của I_3^- tạo thành được xác định bằng cách chuẩn độ với $Na_2S_2O_3$ sử dụng hồ tinh bột làm chất chỉ thị.

Quy trình phân tích được tiến hành như sau, lựa chọn thể tích mẫu sao cho chỉ cần chuẩn 20 mL $Na_2S_2O_3$ để đạt đến điểm cuối. Sử dụng axit acetic băng để axit mẫu đến pH 3-4, và cho vào mẫu khoảng 1 g KI. Chuẩn độ với $Na_2S_2O_3$ cho đến khi màu vàng của I_3^- bắt đầu biến mất. Thêm 1 mL dung dịch hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn cho đến khi màu xanh của phức hồ tinh bột – I_3^- biến mất. Sử dụng chuẩn độ mẫu trắng để hiệu chỉnh thể tích chất chuẩn cần thiết để đạt đến điểm cuối vì các tạp chất của tác nhân.

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

5.1. Giải thích sự khác nhau giữa điểm cuối và điểm tương đương.

5.2. Trình bày các phương pháp nhận biết điểm cuối trong chuẩn độ kết tủa.

5.3. Giải thích sự khác nhau trong chuẩn độ trực tiếp và chuẩn độ gián tiếp.

5.4. Để phân tích NaBr trong mẫu muối thương phẩm, người ta hòa tan 1,2319 g mẫu với 100 mL nước cất sau đó thêm 100 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,1045 M. Lọc kết tủa AgBr và chuẩn độ Ag^+ dư trong dung dịch bằng dung dịch KSCN 0,1096 M. Thể tích dung dịch KSCN tiêu tốn để đạt đến điểm cuối chuẩn độ là 28,65 mL. Tính hàm lượng của NaBr trong mẫu theo % khối lượng. Cho biết phân tử gam của NaBr là 102,89 g/mol.

5.5. Trong chuẩn độ axit – baz, một sinh viên hòa tan 5,2645 g KHP khô (KHP có phân tử gam bằng 204, 22 g/mol) trong nước cất và định mức đến 500 mL. Lấy 100 mL dung dịch này cho vào bình nón và chuẩn

http://tieulun.hopto.org

độ với dung dịch $Ba(OH)_2$ thì tiêu tốn hết 26,76 mL $Ba(OH)_2$ để đạt đến điểm cuối phenolphtalein. Tính nồng độ mol/L của dung dịch $Ba(OH)_2$

5.6. Methylamine, CH_3NH_2 (FM = 31,06) là một baz hữu cơ với pK_b = 3,36. Trong thí nghiệm chuẩn độ axi-baz, sinh viên CNMT lấy 25 mL dung dịch CH_3NH_3Cl 0,1250 M CH_3NH_3Cl để chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,10 M.

a) Cho rằng phản ứng trung hòa xảy ra trong thời gian chuẩn độ và hãy viết phản ứng cân bằng hóa học cho mỗi một trường hợp sau đây:

- Cân bằng phân tử
- Cân bằng ion

b) Xác định thể tích (theo mL) của dung dịch KOH cần thiết để đạt đến điểm tương đương.

c) Tính pH của dung dịch CH_3NH_3Cl trước khi chuẩn độ.

d) Tính pH của dung dịch sau khi thêm 10,0 mL dung dịch KOH.

e) Tính pH của dung dịch ở điểm tương đương

5.7. Điều chế dung dịch đệm bằng cách hòa tan NaH_2PO_4 trong 50,0 mL của dung dịch NaOH 0,2513M và pha loãng đến 100 mL. Cần bao nhiêu gam NaH_2PO_4 để dung dịch đệm có pH = 7,4? Cho biết pK_2 của H_3PO_4 = 7,199 và MW của NaH_2PO_4 = 119,9772 g/mol.

5.8. Phần trăm khối lượng của I^- trong 0,6712 g mẫu được xác định bằng chuẩn độ Volhard. Sau khi thêm 50,0 mL dung dịch $AgNO_3$ và cho phép kết tủa tạo thành, ion Ag^+ còn dư trong dung dịch được chuẩn độ ngược với dung dịch KSCN 0,05322 M thì hết 35,14 mL để đạt đến điểm cuối. Tính nồng độ I^- theo % khối lượng.

5.9. pH sẽ bằng bao nhiêu khi thêm 30 mL dung dịch NaOH 0,10M vào 50 mL dung dịch axit acetic 0,10M.

5.10. Nếu 80,0 mL dung dịch NaOH 0,05 N đòi hỏi để đạt đến điểm tương đương khi chuẩn độ 50,0 mL HF. Hỏi nồng độ M của HF là bao nhiêu?

5.11. Chất chỉ thị màu phenol đỏ có màu vàng ở dạng axit HIn và $K_a = 5{,}0.10^{-8}$. Giả sử cho vài giọt chất chỉ thị này vào dung dịch pH = 2,3. Hỏi màu của dung dịch sẽ như thế nào?

5.12. Một lít dung dịch chứa 0,10 mol HC_2H_3O và 0,10 mol $C_2H_3O_2$ tạo ra dung dịch đệm có pH = 4,75. pH của dung dịch thay đổi bằng bao nhiêu sau khi thêm 0,020 mol NaOH? Cho K_a của axit $HC_2H_3O = 1{,}8.10^{-5}$.

http://tieulun.hopto.org

5.13. Nồng độ tối thiểu của $HC_2H_3O_3$ trong một lít dung dịch đệm $HC_2H_3O_3$-$C_2H_3O_3^-$ (pH = 4,74) là bao nhiêu nếu sự thay đổi pH nhỏ hơn 0,1 khi thêm 0,05 mol HCl vào dung dịch?

5.14. Hòa tan 5 gam mẫu chứa Na_2CO_3, $NaHCO_3$ và chất trơ trong nước và pha loãng đến 250 mL. Lấy 50 mL dung dịch và chuẩn độ dung dịch này đến điểm cuối phenolphtalein với 20 mL dung dịch HCl 0,20 N. Tiếp tục chuẩn thêm 30 mL dung dịch HCl để đạt đến điểm cuối với methyl da cam. Tính phần trăm khối lượng của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$. Cho biết MW: Na_2CO_3 = 106 g/mol, $NaHCO_3$ = 84 g/mol.

5.15. Xây dựng đường cong chuẩn độ 20 mL HCl 0,2 M với dung dịch NaOH 0,1 M.

5.16. Tính nồng độ mol/L của ion Mg^{2+} và pMg khi chuẩn độ 50 mL dung dịch Mg^{2+} 0,05 M ở pH 10 bằng dung dịch EDTA 0,05 M khi:

a) Thêm 5,0 mL EDTA

b) Thêm 50 mL EDTA

c) Thêm 51 mL EDTA

Cho biết $K_f = 10^{8,79} = 6,2.10^8$ và $\alpha_{Y^{4-}}$ ở pH 10,0 = 0,30

5.17. Hòa tan 0,18 gam $CaCO_3$ tinh khiết bằng HCl và pha loãng đến 200 mL trong bình định mức. Lấy 40 mL dung này để chuẩn độ với dung dịch EDTA thì tiêu tốn hết 40 mL dung dịch EDTA để đạt đến điểm cuối với chỉ thị là Mg-calmagie. Lấy 200 mL mẫu nước máy và chuẩn với dung dịch EDTA nói trên thì tiêu tốn hết 15 mL dung dịch EDTA. Tính độ cứng của nước máy theo mg/L của Ca (MW Ca = 40, C = 12, O = 16).

5.18. Cho 50 mL dung dịch EDTA 0,025 M vào 25 mL dung dịch Fe^{2+} để tạo hoàn toàn Fe-EDTA. Lượng dư EDTA được chuẩn độ ngược thì hết 12,15 mL dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,04875 M để đạt đến đến điểm cuối. Xác định nồng độ mol/L của dung dịch Fe^{2+}.

5.19. Chuẩn độ 25 mL dung dịch Cu^{2+} 0,00345 M bằng dung dịch EDTA 0,00456 M ở pH = 7, tại đó K_f' đối với Cu^{2+} và EDTA là 3,151. Tính pCu sau khi thêm 25 mL EDTA.

5.20. Chuẩn 10 mL dung dịch Ca^{2+} 0,09 M bằng dung dịch EDTA 0,003M ở pH 10. Tính pCa trước khi chuẩn độ, sau khi thêm 15 mL, 30 mL và 45 mL dung dịch EDTA. Cho K_f của phức Ca-EDTA = $10^{10,69}$ và $\alpha_{Y^{4-}} = 0,36$

5.21. Lấy 50,00 mL mẫu chứa Ni^{2+} xử lý với 25,0 mL dung dịch EDTA 0,0500 M để tạo phức với toàn bộ Ni^{2+} và để lại một lượng dư

http://tieulun.hopto.org

EDTA trong dung dịch. Lượng dư EDTA được chuẩn độ ngược với dung dịch Zn^{2+} 0,0500 M thì hết 5,00 mL để đạt đến điểm cuối. Xác định nồng độ của Ni^{2+} trong dung dịch ban đầu.

5.22. Hòa tan 1,157 g mẫu quặng đồng trong axit và pha loãng tới 250,0 mL trong bình định mức. Lấy 50,0 mL dung dịch mẫu để phân tích cho vào bình chuẩn độ, thêm vào 1 g KI và chuẩn độ với dung dịch $Na_2S_2O_3$ thì hết 22,45 mL để đạt đến điểm cuối iod-tinh bột.

a) Giải thích tại sao lại thêm KI vào dung dịch mẫu và quá trình tạo chỉ thị tinh bột-iod.

b) Tính phần trăm khối lượng của Cu trong mẫu quặng (MW_{Cu} = 63,55 g/mol)

5.23. Lượng Fe trong 0,4891 g mẫu quặng được xác định bằng chuẩn độ oxy hóa - khử với K_2CrO_7. Hòa tan mẫu trong HCl và đưa Fe thành Fe^{2+} sử dụng cột khử Jones. Chuẩn độ đến điểm cuối axit sulfonic diphenylamine thì hết 36,92 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02153 M. Tính % Fe_2O_3 trong quặng.

5.24. Lấy 25,0 mL chất tẩy lỏng cho vào bình định mức, thêm nước vào đến 1000 mL. Lấy 25 ml của dung dịch pha loãng cho vào bình chuẩn độ, thêm KI dư để oxy hóa OCl^- thành Cl^- và tạo ra I_3^-. Lượng I_3^- giải phóng ra được xác định bằng cách chuẩn độ với dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,09892 M thì hết 8,96 mL để đạt đến điểm cuối chỉ thị tinh bột. Tính % NaOCl trong mẫu dung dịch tẩy.

5.25. Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ 0,004232 M bằng dung dịch KIO_3 0,05789 M. Phản ứng chuẩn độ như sau:

$$Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Hg_2(IO_3) \downarrow$$

Cho tích số tan, K_{sp}, của $Hg_2(IO_3)$ = $1{,}3.10^{-18}$. Xác định $[Hg_2^{2+}]$ trong dung dịch khi thêm:

a) 34,00 mL KIO_3

b) 36,00 mL KIO_3

c) tại điểm tương đương

5.26. NaOCl là một thành phần chính trong nước tẩy được hòa tan trong dung dịch đệm có pH = 6,20. Hãy tính tỷ lệ $[OCl^-]/[HOCl]$ trong dung dịch. Cho pK_a của HOCl = 7,53.

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

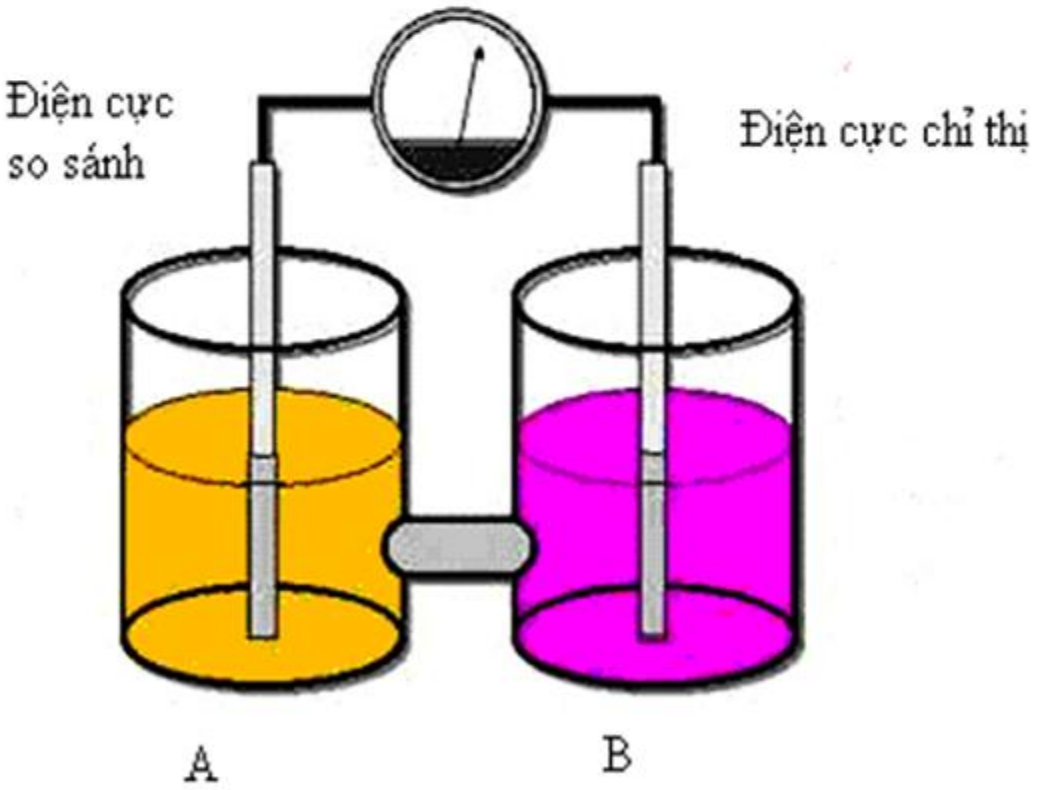
Chương 6
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

Mục tiêu chương 6

- *Hiểu rõ được cơ sở và các quá trình của phương pháp phân tích điện hóa*
- *Nắm được nguyên lý hoạt động của các điện cực*
- *Nắm được nguyên lý của phương pháp phân tích volt-amper hòa tan để phân tích vết ion kim loại*
- *Trình bày được các áp dụng của phân tích điện hóa để xác định pH, độ mặn và oxy hòa tan (DO) trong mẫu nước*

6.1. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ

Phương pháp điện thế là dựa trên việc đo thế của điện cực nhúng trong dung dịch phân tích, thế của điện cực này là hàm số của nồng độ chất cần phân tích: E = f(C). Như vậy, từ giá trị thế đo được của điện cực có thể suy ra nồng độ chất cần phân tích. Sự chênh lêch điện thế giữa điện cực làm việc hoặc điện cực chỉ thị với một điện cực đối lại nó được gọi là điện cực so sánh. Hình 6.1 dưới đây mô tả một pin điện hóa đo thế



Hình 6.1. *Pin điện hóa đo thế điện cực*

http://tieulun.hopto.org

6.2. ĐIỆN THẾ VÀ NỒNG ĐỘ-PHƯƠNG TRÌNH NERNST

Thế của một pin điện hóa cho bởi công thức:

$$E_{cell} = E_c - E_a \quad (6.1)$$

E_c và E_a là thế khử đối với phản ứng xảy ra ở catod và anod. Các thế khử này là một hàm của chất đáp ứng đối với thế điện cực từ phương trình Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6.2)$$

Trong đó, E^0 là thế tiêu chuẩn, R là hằng số khí, T là nhiệt độ Kelvin, n là số electron trao đổi liên quan trong phản ứng khử. F là hằng số Faraday và Q là tỷ số phản ứng. Ở 25^0C, phương trình Nernst được viết:

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log Q \quad (6.3)$$

E có đơn vị là vol.

6.3. CÁC ĐIỆN CỰC SO SÁNH

Ký hiệu của một pin điện hóa đo thế được viết:

Điện cực so sánh || Điện cực chỉ thị (6.4)

Thế của pin:

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_{ij} \quad (6.5)$$

E_{ind} – thế của điện cực chỉ thị, E_{ref} – thế điện cực so sánh và E_{ij} – thế tiếp xúc của bề mặt điện cực với dung dịch (thường không biết được giá trị).

Điện cực so sánh lý tưởng phải cho một thế ổn định, sao cho bất kỳ sự thay đổi điện thế trong pin là do điện cực chỉ thị đóng góp nghĩa là sự thay đổi đó chỉ liên quan đến chất cần phân tích.

6.3.1. Điện cực hydro

Điện cực tiêu chuẩn hydro (SHE) ít sử dụng, nhưng rất quan trọng vì nó là điện cực tiêu chuẩn được sử dụng để xác lập thế ở trạng thái tiêu chuẩn đối với các điện cực so sánh khác. SHE bao gồm một điện cực Pt nhúng trong dung dịch có hoạt độ của ion hydro bằng 1,00 với khí hydro được thổi vào có áp suất là 1atm (hình 6.2). Một cầu nối SHE tới điện cực chỉ thị. Ký hiệu của điện cực tiêu chuẩn hydro là:

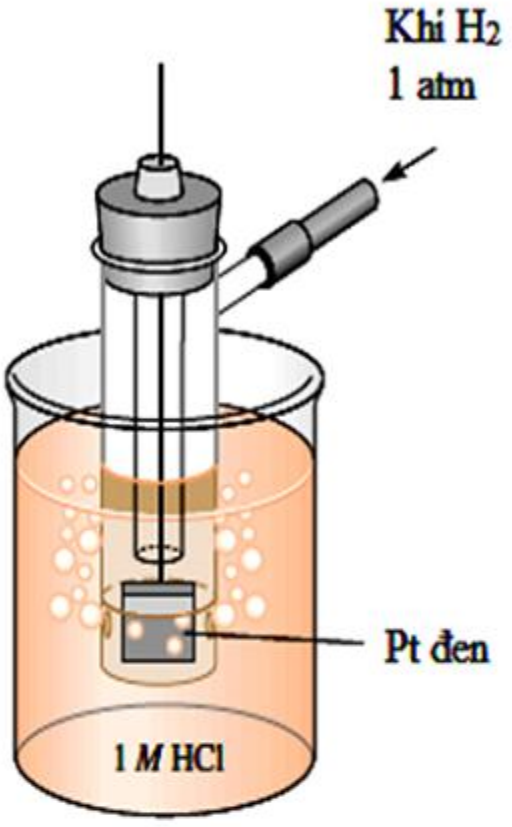
$$Pt_{(s)}, H_2(g, 1\ atm) \mid H^+ (aq, a = 1{,}00) \| \quad (6.6)$$

http://tieulun.hopto.org

và thế trạng thái chuẩn đối với phản ứng:

$$2H^+(aq) + e^- \rightarrow H_2(g) \qquad (6.7)$$

được xác định bằng 0,00 V ở tất cả các nhiệt độ.



Hình 6.2. *Điện cực hydro*

6.3.2. Điện cực calomel

Điện cực so sánh calomel dựa trên cặp oxy hóa khử giữa Hg_2Cl_2 và Hg (calomel là tên của Hg_2Cl_2).

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad (6.8)$$

Phương trình Nernst đối với điện cực calomel:

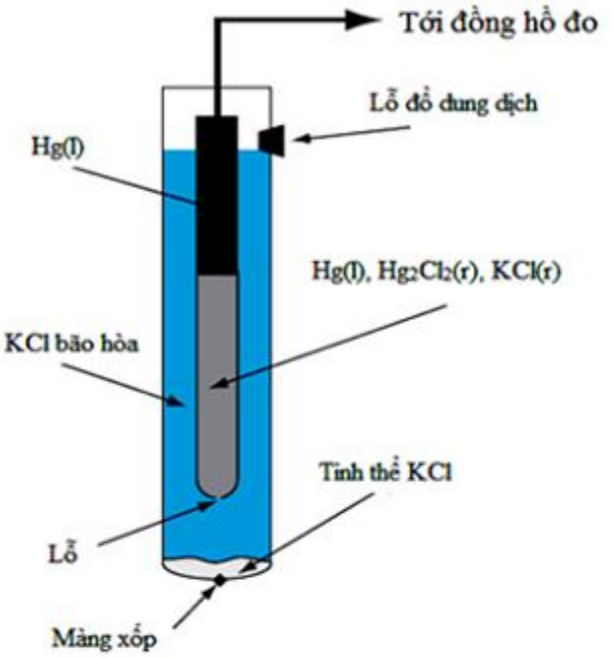
$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{0,0592}{2}\log[Cl^-]^2 = +0,2682 - \log\frac{0,0592}{2}\log[Cl^-]^2 \qquad (6.9)$$

Thế của điện cực calomel được phụ thuộc vào nồng độ Cl^-.

Điện cực calomel bão hòa (SCE) sử dụng dung dịch bão hòa KCl, ở 25^0C có thế bằng 0,2444 V. Điện cực được thiết kế bao gồm một ống vật liệu trơ, nhồi Hg và Hg_2Cl_2 và dung dịch bão hòa KCl, ống này được đặt trong một ống thứ hai chứa đầy dung dịch bão hòa KCl (hình 6.3). Ký hiệu tắt của pin như sau:

$$Hg(l)|Hg_2Cl_2(\text{bão hòa})KCl(aq, \text{bão hòa})|| \qquad (6.10)$$

http://tieulun.hopto.org



Hình 6.3. *Điện cực calomel*

6.3.3. Điện cực Ag/AgCl

Cũng được sử dụng khá phổ biến. Hoạt động của điện cực dựa trên cặp oxy hóa khử giữa AgCl và Ag:

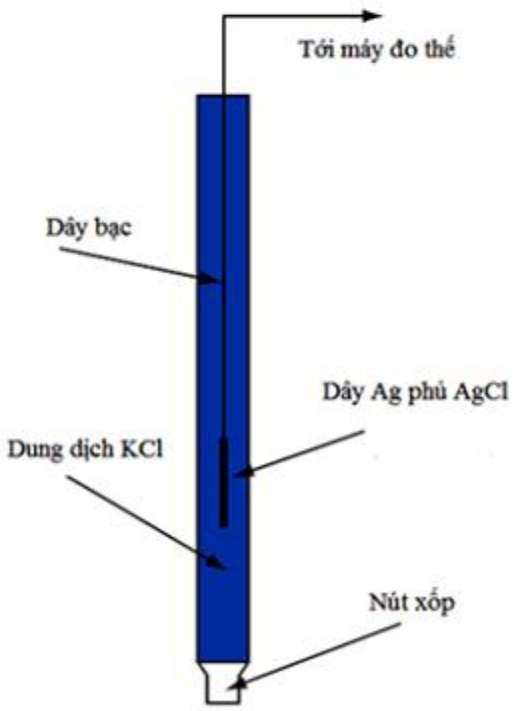
$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^- \qquad (6.11)$$

Thế điện cực của điện cực so sánh Ag/AgCl cũng được xác định qua nồng độ của Cl^-:

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - 0{,}0592\log[Cl^-] = +0{,}223 - 0{,}0592\log[Cl^-] \qquad (6.12)$$

Điện cực Ag/AgCl điển hình bao gồm một sợi dây Ag. Ở phía cuối được phủ một lớp mỏng AgCl (hình 6.4). Sợi dây được nhúng vào trong dung dịch KCl thích hợp, ký hiệu của pin:

$$Ag(s)|AgCl(\text{muối, KCl (xM)}|| \qquad (6.13)$$



Hình 6.4. *Điện cực Ag/AgCl*

http://tieulun.hopto.org

6.4. CÁC ĐIỆN CỰC CHỈ THỊ KIM LOẠI

Thế của điện cực chỉ thị trong pin điện hóa là thế của nồng độ chất phân tích. Có hai loại điện cực chỉ thị sử dụng trong đo thế: (i) điện cực chỉ thị kim loại loại 1 và loại 2, (ii) điện cực chọn lọc ion.

6.4. 1. Điện cực chỉ thị loại 1

Khi nhúng điện cực Cu vào trong dung dịch chứa Cu^{2+}, thế của điện cực do phản ứng:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e- \rightarrow Cu(s) \qquad (6.14)$$

được xác định bằng nồng độ của ion Cu^{2+}:

$$E = E^{0}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} = +0,3491 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} \qquad (6.15)$$

Nếu điện cực Cu là điện cực chỉ thị trong pin điện hóa, kết hợp với điện cực so sánh bão hòa calomel:

$$SCE \,||\, Cu^{2+}(unk)|\, Cu(s) \qquad (6.16)$$

Thế của pin có thể sử dụng để xác định nồng độ chưa biết của Cu^{2+} (unk):

$$E_{cell} = E_{ind} + E_{ij} = +0,3419 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} = +0,2444 + Eij \qquad (6.17)$$

Điện cực chỉ thị kim loại trong đó kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion của nó được gọi là điện cực loại một. Nói chung, đối với kim loại M trong dung dịch của M^{n+}, thế của pin sẽ là:

$$E_{cell} = K - \frac{0,0592}{n}\log\frac{1}{M^{n+}} = K + \frac{0,0592}{n}\log[M^{n+}] \qquad (6.18)$$

Trong đó K – hằng số bao gồm thế ở trạng thái chuẩn của cặp khử M^{n+}/M, thế của điện cực so sánh và thế tiếp xúc.

6.4.2. Điện cực chỉ thị loại 2

Điện cực loại 1 liên quan đến cặp oxy hóa khử M^{n+}/M sẽ đáp ứng với nồng độ của các chất khác nếu như chúng cân bằng với M^{n+}. Ví dụ, thế của điện cực Ag trong dung dịch Ag^{+} được xác định bằng phương trình:

$$E = E^{0}_{Ag^{+}/Ag} - 0,0592\log\frac{1}{[Ag^{+}]} = +0,7996 - 0,0592\log\frac{1}{[Ag^{+}]} \qquad (6.19)$$

http://tieulun.hopto.org

Nếu dung dịch được bão hòa với AgI, phản ứng tiếp theo sẽ là:

$$AgI(s) \rightarrow Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq) \quad (6.20)$$

Như vậy, xác định nồng độ Ag^{+} sẽ là:

$$[Ag^{+}] = \frac{K_{sp,AgI}}{[I^{-}]} \quad (6.21)$$

Trong đó $K_{sp,AgI}$ là tích số tan của AgI. Thay vào phương trình thế điện cực ta có:

$$E = +0,7996 - 0,05916 \log \frac{[I^{-}]}{K_{sp,AgI}} \quad (6.22)$$

Thế của điện cực Ag là một hàm số của nồng độ I^{-}, khi điện cực gắn vào pin điện hóa:

$$REF \,||\, AgI \text{ (bão hòa)}, I^{-}\text{(chưa biết)}|Ag(s) \quad (6.23)$$

Thế của pin sẽ là:

$$E_{cell} = K - 0,0592 \log[I^{-}] \quad (6.24)$$

Khi thế điện cực của điện cực loại 1 đáp ứng thế của một ion khác mà ion đó cân bằng với M^{n+} thì được gọi là điện cực loại 2. Điện cực loại 2 được dùng phổ biến là điện cực so sánh. Đó là điện cực calomel và điện cực Ag/AgCl. Điện cực loại 2 có thể dựa trên phản ứng tạo phức. Ví dụ, điện cực đối với EDTA được chế tạo bằng kết hợp điện cực Hg^{2+} /Hg của điện cực loại 1 vào dung dịch EDTA tạo phức bền với Hg^{2+}.

6.5. ĐIỆN CỰC MÀNG

Điện cực chọn lọc ion, như là điện cực pH thủy tinh, sử dụng màng phản ứng chọn lọc với các đơn ion. Một pin điện hóa được bố trí hai điện cực; một điện cực ở bên trong dung dịch và một điện cực ở vị trí dung dịch mẫu. Thế của pin sẽ là:

$$E_{cell} = E_{ref(int)} - E_{ref\,(samp.)} + E_{mem} + E_{ij} \quad (6.25)$$

Trong đó E_{mem} là thế màng. Vì thế nối và thế điện cực so sánh là một hằng số, do vậy bất cứ sự thay đổi thế của pin là sự đóng góp của thế màng.

Sự tương tác của chất phân tích với màng cho kết quả thế màng, nếu có sự khác nhau về nồng độ chất phân tích ở phía đối diện của màng. Một phía của màng tiếp xúc với dung dịch bên trong có chứa nồng độ cố định chất phân tích, trong khi đó phía khác của màng tiếp xúc với mẫu. Thế của màng được xác định bởi phương trình Nernst:

http://tieulun.hopto.org

$$E_{mem} = E_{asym} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A]_{int}}{[A]_{samp}} \quad (6.26)$$

$[A]_{int}$ và $[A]_{samp}$ là nồng độ tương ứng của chất phân tích trong dung dịch bên trong và trong mẫu, z là điện tích chất phân tích. Một cách lý tưởng E_{mem} bằng zero khi nồng độ chất phân tích ở hai phía của màng cân bằng với nhau. E_{asym} gọi là thế bất đối xứng, được xem là thế của màng thường không phải bằng zero. Ở 25^0C, thế của pin điện hóa sử dụng điện cực màng được xác định:

$$E_{cell} = K + \frac{0{,}0596}{z} \log[A]_{samp} \quad (6.27)$$

6.5.1. Màng chọn lọc ion

Thế của màng sinh ra là do tương tác hóa học giữa chất phân tích và vị trí hoạt động trên bề mặt màng. Bởi vì tín hiệu phụ thuộc vào quá trình hóa học, hầu hết các màng không chọn lọc với một chất phân tích, thế của màng phụ thuộc tỷ lệ thuận với tất cả ion trong dung dịch mẫu có khả năng tương tác với màng. Phương trình dưới đây xác định cả sự đóng góp của các ion ngăn cản:

$$E_{cell} = K + \frac{0{,}0952}{z_A} \log[A] + K_{A,I}[I]^{z_A/z_I} \quad (6.28)$$

z_A và z_I là điện tích của chất phân tích và ion cản, $K_{A,I}$ là hệ số chọn lọc tính cho sự đáp ứng tương đối của chất ngăn cản. $K_{A,I}$ được xác định bởi công thức:

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_E^{z_A/z_I}} \quad (6.29)$$

$[A]_E$ và $[I]_E$ là nồng độ của chất phân tích và chất cản. Khi hệ số chọn lọc bằng sự đáp ứng của màng tương đương với chất phân tích và chất cản. Màng có độ chọn lọc tốt đối với chất phân tích khi hệ số chọn lọc nhỏ hơn 1,00.

6.5.2. Điện cực chọn lọc ion thủy tinh

Điện cực thủy tinh lần đầu tiên được chế tạo có thành phần xấp xỉ 22% Na_2O, 6 % CaO, và 72% SiO_2. Khi nhúng vào trong dung dịch nước, phía ngoài màng có bề dày 10nm trở nên hydrat. Sự hydrat của màng thủy tinh là do tạo thành các vị trí mang điện tích âm, G^-, vị trí đó là một phần mạng silica của màng thủy tinh. Các ion Na^+ có khả năng di chuyển qua lớp hydrat là những ion trái dấu. Ion hydro từ dung dịch khuếch tán

http://tieulun.hopto.org

vào trong màng và vì chúng liên kết mạnh với thủy tinh hơn ion Na^+, nó sẽ thay thế ion Na^+:

$$H^+(aq) + G^- - Na^+(s) \rightarrow G^- - H^+(s) + Na^+(aq) \quad (6.30)$$

Thế điện cực thủy tinh tuân theo phương trình:

$$E_{cell} = K + 0{,}0592\log[H^+] \quad (6.31)$$

Phương trình 6.10 phù hợp trong vùng pH từ 0,5 đến 9. pH trên 9 – 10, màng thủy tinh có thể trở nên đáp ứng nhiều hơn cho các cation khác như Na^+. K^+.

6.6. ỨNG DỤNG KỸ THUẬT ĐO ĐIỆN THẾ

Đo điện thế là một kỹ thuật phân tích hóa lý được áp dụng rộng rãi trong phân tích môi trường. Ngoài việc sử dụng để phân tích vết ion kim loại, phương pháp điện thế được sử dụng để xác định pH, xác định điểm cuối trong chuẩn độ axit-baz, xác định độ dẫn điện và oxy hòa tan (DO) trong môi trường nước.

6.6.1. Phân tích định lượng sử dụng chuẩn ngoài

Trong các phần trình bày điện cực kim loại và điện cực màng, phương trình Nernst biểu diễn sự liên quan thế của pin điện được đo và nồng độ chất phân tích. Khi viết phương trình Nernst, ta thường bỏ qua một chi tiết quan trọng đó là thế điện cực của pin điện hóa là một hàm của hoạt độ chứ không phải nồng độ. Như vậy, phương trình Nernst đối với điện cực kim loại thuộc loại 1 được viết:

$$E_{cell} = K - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{1}{a_{M^{n+}}} \quad (6.32)$$

a_M^{n+} là hoạt độ của ion kim loại M. Chúng ta đã biết hoạt độ của ion tương đương với tích số nồng độ của nó và hệ số hoạt độ phụ thuộc vào chất nền, γ_M^{n+}:

$$a_{M^{n+}} = [M^{n+}]\gamma_{M^{n+}} \quad (6.33)$$

Phương trình thế điện cực trở thành:

$$E_{cell} = K - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{1}{\gamma_{M^{n+}}} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{1}{[M^{n+}]} \quad (6.34)$$

Phương trình (6.34) có thể giải cho nồng độ của ion kim loại nếu như hệ số hoạt độ đã biết. Tuy nhiên, việc xác định hệ số hoạt độ rất

http://tieulun.hopto.org

phức tạp, do vậy, để cho đơn giản người ta tạo nền chất phân tích và mẫu giống nhau dẫn đến hệ số hoạt độ trở thành hằng số. Phương trình (6.34) trở nên đơn giản hơn:

$$Ecell = K' - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \qquad (6.35)$$

K' bao gồm cả hệ số hoạt độ.

Để xác định nồng độ chất phân tích trong mẫu, cần thiết phải chuẩn hóa điện cực. Nếu như sự đáp ứng của điện cực tuân theo phương trình Nerst, ta chỉ dùng hệ số K để xác định. Khi vắng mặt các chất ảnh hưởng, đường cong chuẩn của thế theo hoạt độ là một đường thẳng.

Ví dụ 6.1

Nồng độ ion Ca^{2+} trong mẫu nước được xác định bằng phương chuẩn ngoài. Cường độ ion của mẫu và chuẩn được duy trì gần như không đổi sử dụng dung dịch KNO_3 0,5 M để làm nền. Kết quả đo thế được đưa ra dưới đây:

$[Ca^{2+}]$ (M)	E_{cell} (V)
$1{,}0\ 0.10^{-9}$	-0,125
$5{,}00.10^{-5}$	-0,103
$1{,}00.10^{-4}$	-0,093
$5{,}00.10^{-4}$	-0,072
$1{,}00.10^{-3}$	-0,065
$5{,}00.10^{-9}$	-0,043
$1{,}00.10^{-2}$	-0,033

Nồng độ ion Ca^{2+} trong mẫu nước bằng bao nhiêu nếu như thế bình điện hóa tìm được bằng -0,084 V?

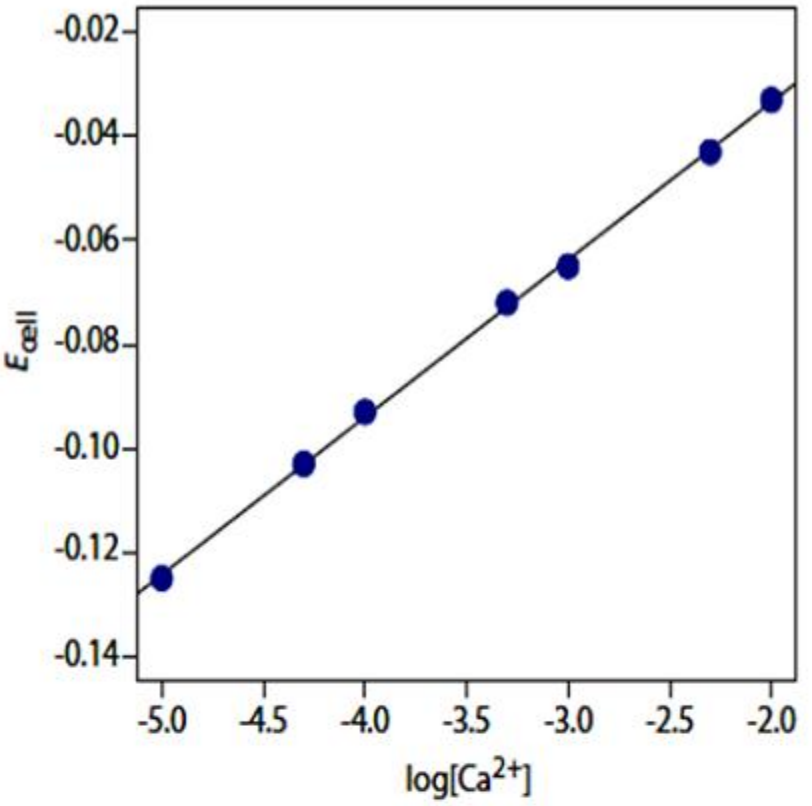
Giải

Bình phương tối thiểu cho phương trình tuyến tính của đường cong chuẩn là:

$$E_{cell} = 0{,}027 + 0{,}0303 \log[Ca^{2+}] \qquad (6.36)$$

Thay E_{cell} vào tìm được nồng độ ion Ca^{2+} bằng $2{,}17.10^{-4}$ M theo đồ thị được biểu diễn trong hình 6.5.

http://tieulun.hopto.org



Hình 6.5. *Đồ thị tuyến tính của E_{cell} theo $log[Ca^{2+}]$*

6.6.2. Phân tích định lượng bằng cách sử dụng phương pháp thêm chuẩn

Do vì rất khó duy trì nền của mẫu và chất chuẩn không đổi, phương pháp thêm chuẩn đã được sử dụng để loại bỏ ảnh hưởng này. Mẫu có thể tích V_x và nồng độ chất phân tích là C_x được đưa vào bình điện hóa và thế đo được là E_{cell}. Chất chuẩn thêm được tạo ra bằng cách thêm một thể tích nhỏ V_s (V_s nhỏ đáng kể so với V_x), như vậy, sự thay đổi nền mẫu có thể bỏ qua, hệ số hoạt độ được duy trì không đổi.

Ví dụ 6.2

Nồng độ của Ca^{2+} trong mẫu nước biển được xác định bằng sử dụng điện cực chọn lọc ion Ca và thêm vào một điểm chuẩn. 10 ml mẫu được đưa vào bình thể tích 100 ml và pha loãng tới vạch. Lấy 50 ml mẫu cho vào bình đo chứa điện cực chọn lọc ion Ca và điện cực so sánh, thế điện cực đo được bằng – 0,529 V. Thêm tiếp 1,00 mL dung dịch chuẩn Ca có nồng độ $5{,}00.10^{-2}$M vào bình đo và tiếp tục đo thế của dung dịch. Xác định nồng độ Ca^{2+} trong mẫu nước biển.

Giải

Phương trình Nernst đối với hai phép đo thế. Thế của pin đối với mẫu là:

$$(Ecell)_x = K + \frac{0{,}0592}{2}\log C_x \qquad (6.37)$$

Phương trình Nernst của lần đo khi mẫu chuẩn thêm vào:

http://tieulun.hopto.org

$$(E_{cell})_s = K + \frac{0{,}0592}{2}\log\left(\frac{V_x}{V_T}C_x + \frac{V_s}{V_T}C_s\right) \quad (6.38)$$

V_T là tổng thể tích ($V_x + V_s$) sau khi thêm chuẩn. lấy phương trình (6.38) trừ cho phương trình (6.37):

$$(E_{cell})_s - (E_{cell})_x = \frac{0{,}0592}{2}\log\left(\frac{V_x}{V_T}C_x + \frac{V_s}{V_T}C_s\right) - \frac{0{,}0592}{2}\log C_x \quad (6.39)$$

Thay $(E_{cell})s - (E_{cell})_x = \Delta E$ và sắp xếp lại ta có:

$$\frac{2\Delta E}{0{,}0592} = \log\left[\frac{(V_x/V_T)C_x + (V_s/V_T)C_s}{C_x}\right] = \log\left(\frac{V_x}{V_T} + \frac{V_s C_s}{V_T C_x}\right) \quad (6.40)$$

thay các giá trị ΔE, V_x, V_s, V_T và C_s đã biết vào phương trình (6.40):

$$\frac{2(0{,}00873)}{0{,}0592} = \log\left[\frac{50{,}00mL}{51{,}00mL} + \frac{(1{,}00mL)(5{,}00\times10^{-2}M)}{(51{,}00mL)Cx}\right]$$

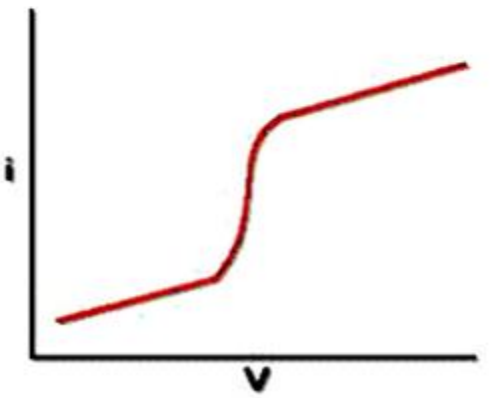
$$0{,}2951 = \log\left(0{,}9804 + \frac{9{,}804\times10^{-4}}{C_x}\right)$$

$$1{,}973 = 0{,}9804 + \frac{9{,}804\times10^{-4}}{C_x}$$

$$C_x = 9{,}88.10^{-4}M$$

6.7. PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ

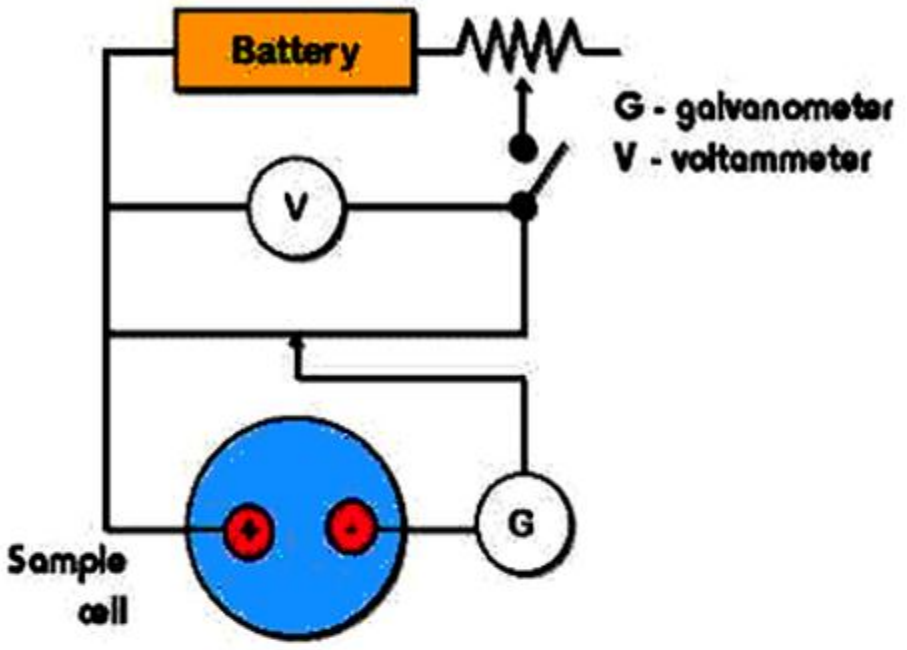
Cực phổ là dòng của pin điện được đo trong thời gian điện ly ở một loạt thế điện cực. Điện cực phổ biến trong cực phổ là điện cực giọt thủy ngân (DME). Hình 6.6 là đồ thị biểu diễn dòng theo thế trong cực phổ.



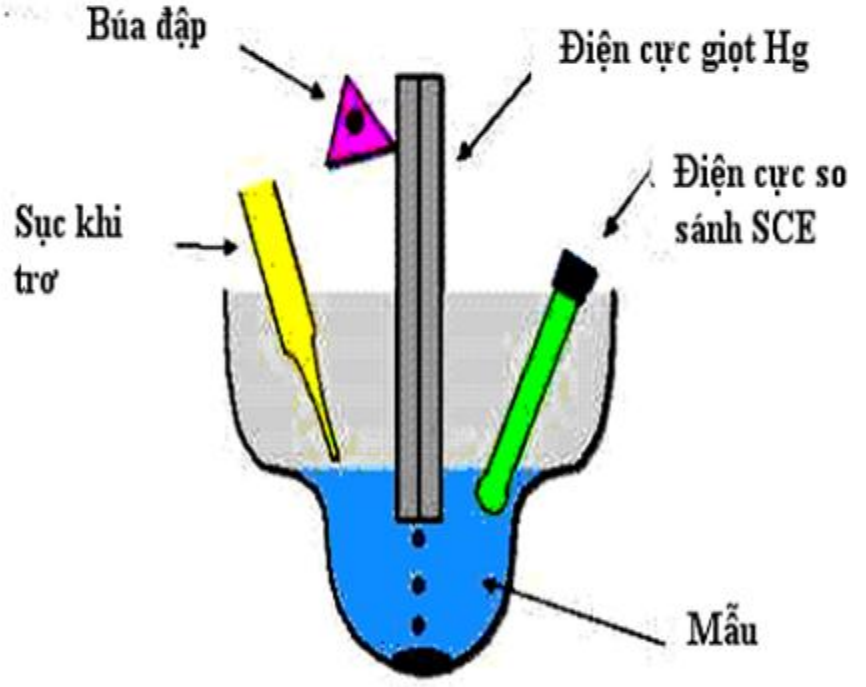
Hình 6.6. *Sự phụ thuộc dòng theo theo thế trong cực phổ*

http://tieulun.hopto.org

Cực phổ thường cho kết quả sai số cao ($\geq \pm 1\%$). Khoảng xác định tốt nhất từ 10^{-5} – 10^{-2} M. Trong cực phổ phải cần xác định đường cong chuẩn. Cực phổ cho biết thông tin về định tính và định lượng của nguyên tố. Sơ đồ hệ cực phổ đưa ra trong hình 6.7 và 6.8.



Hình 6.7. *Sơ đồ của cực phổ*



Hình 6.8. *Bình chứa mẫu và các điện cực của máy cực phổ*

6.7.1. Hoạt động của điện cực giọt thủy ngân (DME)

- Khi thế áp dần dần tăng lên, điển hình là thế dần có giá trị dương hơn, một dòng dư có thể được ghi nhận.

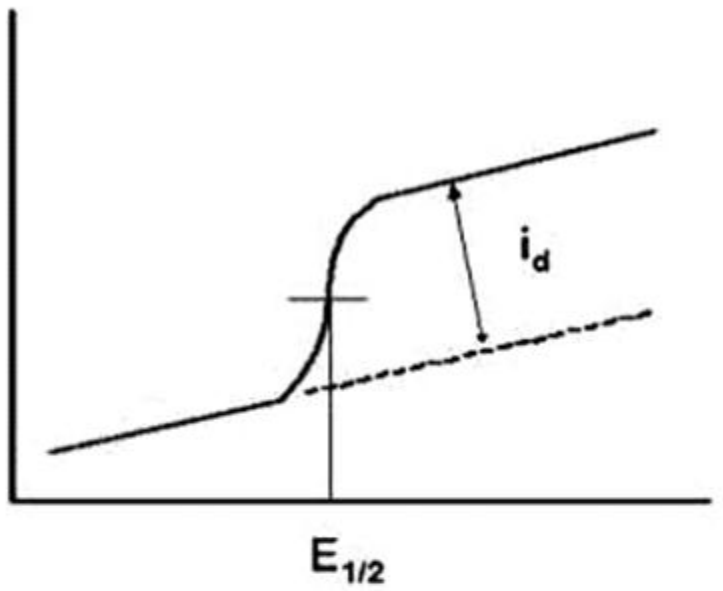
- Khi thế trở nên đủ lớn sự khử xảy ra ở điện cực gây ra dòng.

- Điện cực nhanh chóng bão hòa dòng, sinh ra dòng giới hạn dựa trên sự khuếch tán của chất phân tích và điện cực có kích thước nhỏ.

http://tieulun.hopto.org

Sau khi khử, chất phân tích bị khử có thể làm bẩn bề mặt điện cực. Để tránh hiện tượng làm bẩn bề mặt, một giọt thủy ngân mới được hình thành.

Trong phân tích cực phổ, hai loại thông tin ghi nhận được đó là dòng khuếch tán I_d và thế bán sóng $E_{1/2}$ được biểu diễn trong hình hình 6.9.



Hình 6.9. *Đường cong cực phổ biểu diễn sự phụ thuộc dòng khuếch tán vào thế bán sóng*

6.7.2. Dòng khuếch tán

Tốc độ khuếch tán tới điện cực phụ thuộc vào nồng độ, được mô tả bằng phương trình Ilkovich:

$$i_d = 706nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \qquad (6.41)$$

Trong đó I_d – dòng khuếch tán, μA; C – nồng độ, m – khối lượng của giọt thủy ngân; *n* – số electron trao đổi; D – hệ số khuếch tán; t – thời gian rơi của giọt thủy ngân.

Nếu t, m, D và n là hằng số, có thể đơn giản phương pháp bằng cách sử dụng chất chuẩn:

$$\frac{i_{d\,STD}}{i_{d\,UNK}} = \frac{C_{STD}}{C_{UNK}} \qquad (6.42)$$

6.7.3. Thế bán sóng

Giá trị của thế bán sóng, $E_{1/2}$ là điểm uốn của đường cong thế điện cực. Thế bán sóng có thể xác định bằng cách vẽ các đường tiếp tuyến bắt đầu từ hai điểm uốn đầu và cuối của đường cong thế hoặc xác định E tại điểm bằng 1/2 I_d.

$E_{1/2}$ không cùng giá trị với thế điện cực E.

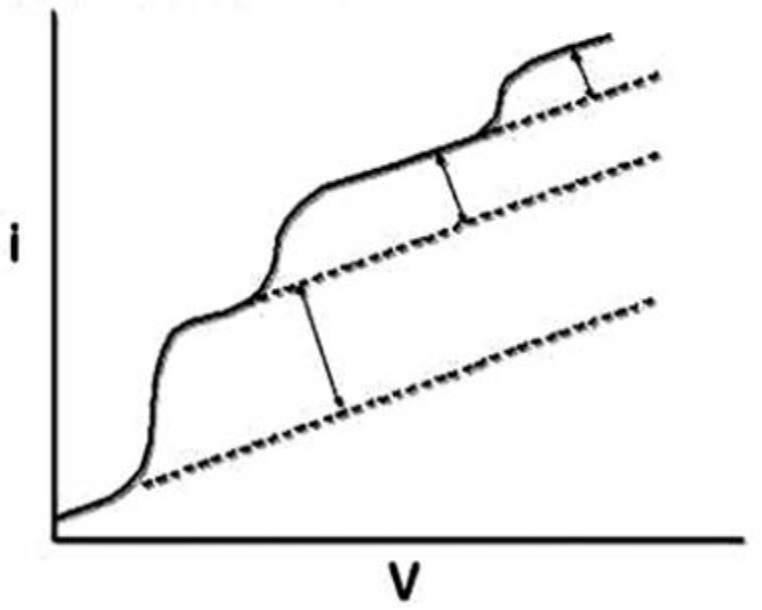
http://tieulun.hopto.org

$E_{1/2}$ phụ thuộc vào chất điện ly sử dụng trong phân tích. Giá trị điển hình của $E_{1/2}$ nằm trong khoảng từ -1,9 đến +0,2 V theo thế điện cực tiêu chuẩn của pin (SCE). Bảng 6.1 dưới đây đưa ra một số số liệu cực phổ.

Bảng 6.1. *Giá trị điển hình của $E_{1/2}$ đối với các phản ứng khử trong các dung dịch điện ly khác nhau*

Phản ứng	**$E_{1/2}$ (V) theo điện cực chuẩn (ACE)**	**Chất điện ly**
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	0,04	KCl 0,1M
$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	-0,25	NH_4Cl 4M, HCl 1M
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	-0,4	KCl 0,1 M
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	-0,5	Na tartrate 0,4M
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	-0,76	NaOH 1M

Giá trị $E_{1/2}$ có thể tăng hoặc giảm chút ít, nếu như thay đổi dung dịch điện ly. Khi trong mẫu phân tích có nhiều chất cần phân tích, đường cong cực phổ có dạng như trong hình 6.10.



Hình 6.10. *Đường cong cực phổ của hỗn hợp chất phân tích*

6.7.4. Phương pháp volt-ampere hòa tan

Đây là phương pháp cải tiến từ phương pháp cực phổ cổ điển. Phương pháp volta hòa tan rất nhạy. Độ nhạy của phương pháp đạt đến $10^{-6} – 10^{-9}$ M.

Quá trình hoạt động của phương pháp volt-ampere hòa tan có thể được mô tả tóm tắt như sau:

http://tieulun.hopto.org

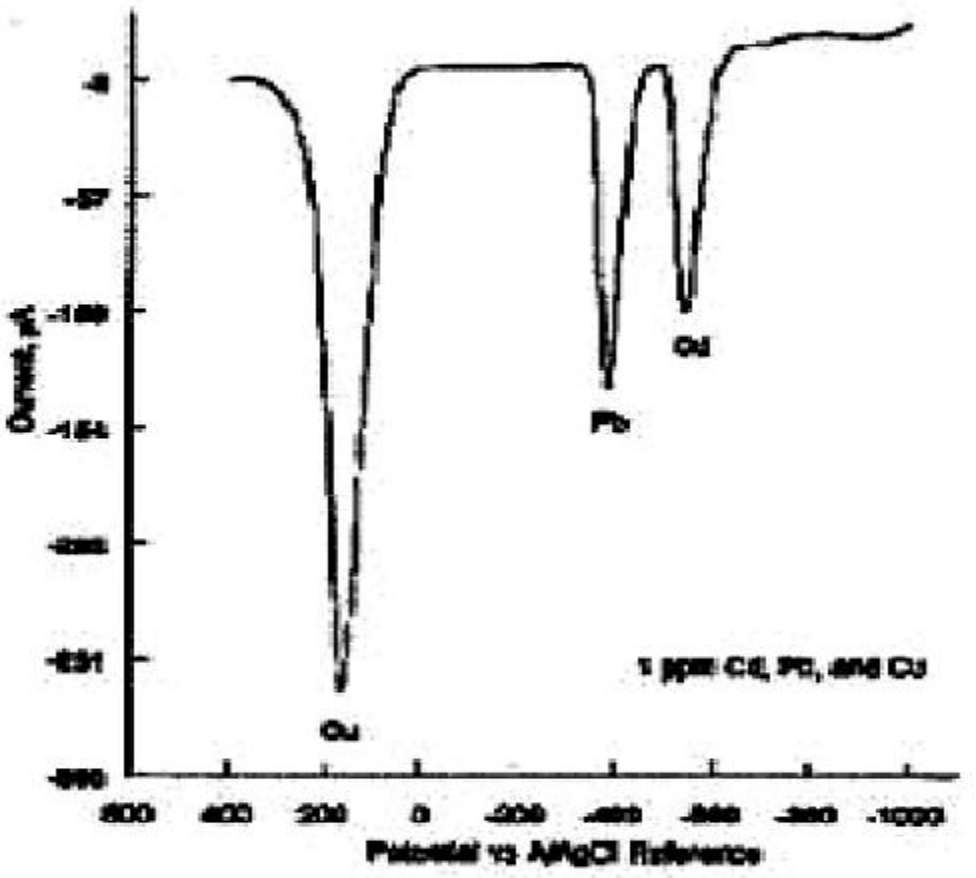
Giai đoạn 1

Một giọt thủy ngân treo ở đầu điện cực để thực hiện điện phân lắng đọng chất phân tích với thời gian 5 phút đối với nồng độ 10^{-7}M và 60 phút đối với nồng độ bằng 10^{-9}M. Quá trình này sẽ tách hoàn toàn chất phân tích từ dung dịch mẫu và có mặt ở giọt thủy ngân dưới dạng hỗn hống kim loại.

Giai đoạn 2

Giảm thế với một tỷ lệ đã biết và đo dòng anod.

Hình 6. 11 biểu diễn phổ volt-ampere hòa tan của dung dịch chứa ion Cu^{2+}, Pb^{2+} và Cd^{2+}.



Hình 6.11. *Phổ volt-ampere hòa tan của một số ion kim loại*

6.8. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

6.8.1. Đo pH

Xác định pH là một công việc thường xuyên trong các phòng phân tích môi trường. pH được định nghĩa:

$$pH = - \log [H^+] \qquad (6.43)$$

Như đã biết pH thường được đo theo hoạt độ của H^+

$$pH = - \log a_{H+} \qquad (6.44)$$

http://tieulun.hopto.org

Phương trình (6.43) chỉ là phương trình xấp xỉ đo giá trị pH thực. Nếu ta tính pH của dung dịch 0,1 M HCl bằng phương trình (6.43), ta thu được giá trị pH bằng 1,00. Tuy nhiên, pH của dung dịch HCl 0,1 M nếu tính qua hoạt độ từ phương trình (6.44), giá trị pH là 1,1. Hoạt độ và nồng độ của ion H^+ không bằng nhau trong HCl 0,1 M.

Mặt khác, pH là mối quan hệ giữa không ổn định giữa thế điện cực và hoạt độ. Ví dụ, đối với điện cực màng thủy tinh, thế của pin, $(E_{cell})_A$, trong dung dịch chưa biết có pH là:

$$(E_{cell})_A = K - \frac{RT}{F} ln\frac{1}{a_{H^+}} = k - \frac{2{,}303RT}{F} pH_A \qquad (6.45)$$

Trong đó K đại diện cho thế của điện cực so sánh, thế đối xứng của màng thủy tinh và một thế nối bất kỳ trong pin điện. Tất cả các thế này đóng góp cho K là không chắc chắn và chúng có thể thay đổi từ ngày này qua ngày khác giữa các điện cực. Vì lý do đó, trước khi sử dụng điện cực pH ta phải chuẩn lại bằng cách sử dụng dung dịch đệm đã biết pH. Thế của pin đối với dung dịch chuẩn, $(E_{cell})_{std}$ là:

$$(E_{cell})_{std} = K - \frac{2{,}303RT}{F} pH_{std} \qquad (6.46)$$

Trong đó, pH_{std} là pH chuẩn. Giải cho pH_A từ hai phương trình (6.45) và (6.46) ta có:

$$pH_A = pH_{std} - \frac{\{(E_{cell})_A - (E_{cell})_{std}\} F}{2{,}303RT} \qquad (6.47)$$

Hiệu chỉnh điện cực pH cũng rất phức tạp, vì ta cần dung dịch chuẩn pH với hoạt độ chính xác đã biết đối với H^+.

6.8.2. Đo độ dẫn điện

Để biết được tổng hàm lượng muối hữu cơ trong mẫu, một phương pháp đơn giản được sử dụng là bay hơi mẫu cho đến khô và cân chất rắn còn lại. Tuy nhiên, bay hơi một lượng lớn mẫu sẽ không thích hợp. Hiện nay, phương pháp đo độ dẫn điện đã giúp cho các nhà phân tích môi trường xác định dễ dàng hàm lượng muối tan trong mẫu, ví dụ phương pháp xác định độ cứng qua độ dẫn điện của mẫu nước.

Độ dẫn điện là đo khả năng dẫn điện của dung dịch. Dòng điện được dẫn trong dung dịch bởi sự chuyển động của các ion. Nồng độ các ion càng cao, độ dẫn điện càng lớn. Nước tinh khiết có độ dẫn điện rất nhỏ và bằng khoảng 0,05 µS/cm. Mối liên hệ giữa nồng độ ion và độ dẫn điện được biểu diễn bởi công thức:

http://tieulun.hopto.org

$$eC = \sum_{i=1}^{n} C_i f_i \quad (6.48)$$

Trong đó:

eC: độ dẫn điện, µS/cm

C_i: nồng độ của ion *i* trong dung dịch theo mg/L hoặc meq/L

f_i: hệ số dẫn điện đối với từng ion

Bảng 6.2 đưa ra các hệ số dẫn điện của các ion. Trong phân tích chất lượng nước, độ dẫn điện thường xuyên được sử dụng để xác định nhiều tham số khác vì độ dẫn điện rất dễ đo.

Ví dụ

- Đo độ mặn theo mg/*L* NaCl = eC × f_s (6.49)

Trong đó f_s là hệ số chuyển đổi xấp xỉ bằng 0,52 – 0,55.

- Đo tổng chất rắn (TS) theo mg/L = eC × f_{ts}

Trong đó f_{ts} xấp xỉ bằng 0,55 – 0,9, được xác định bằng thực nghiệm.

- Đo tổng chất rắn hòa tan theo mg/L:

$$TDS/L = eC \times f_{tds} \quad (6.50)$$

Trong đó: f_{tds} = 0,55 – 0,7.

Bảng 6.2. *Độ dẫn điện đối với các ion*

Cation	mg/L	Anion	mg/L
Ca^{2+}	2,6	HCO_3^-	0,72
Mg^{2+}	3,82	CO_3^{2-}	2,82
K^+	1,84	Cl^-	2,14
Na^+	2,13	SO_4^{2-}	1,54

6.8.3. Đo oxy hòa tan (DO)

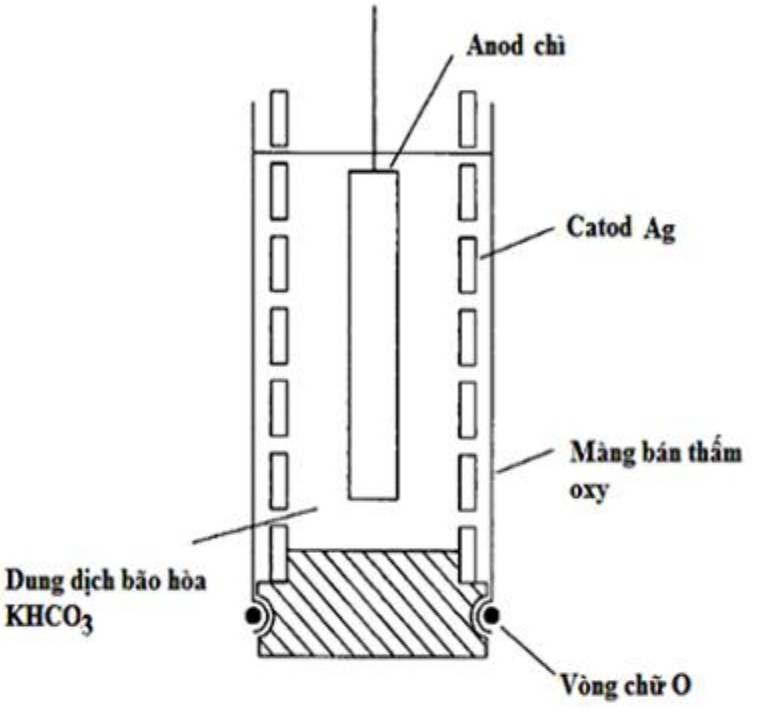
Phương pháp điện cực được sử dụng trong phòng thí nghiệm để đo nhu cầu oxy hóa học (COD). Một số thiết bị chuyên dụng cho đo DO có bán trên thị trường như thiết bị Mackrech. Thiết bị Mackrech là một pin điện bao gồm một tấm chì là anod và các tấm Ag đặt hai bên là catod (hình 6.12) được sử dụng phổ biến nhất. Nguyên tắc làm việc của pin Mackrech là khi nhúng điện cực vào trong mẫu nước sẽ xuất hiện dòng

http://tieulun.hopto.org

điện trong pin tỷ lệ với tốc độ hòa tan của oxy khuếch tán qua màng. Tỷ lệ khuếch tán này tỷ lệ với nồng độ của oxy trong mẫu. Phản ứng xảy ra như sau:

Tại catod: $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (6.51)

Tại anod: $Pb + 2OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2e$ (6.52)



Hình 6.12. *Pin Mackrech để xác định DO*

6.8.4. Phân tích vết kim loại nặng trong các đối tượng môi trường

Các phương pháp điện hóa được sử dụng khá phổ biến để xác định vết ion kim loại nặng trong nước tự nhiên, nước thải, mẫu đất và mẫu sinh học. Phương pháp volt- amper hòa tan anod (ASV) là một trong những phương pháp hiện đại, có độ nhạy cao, thuận tiện và giá thành thấp trong phân tích môi trường. Phương pháp này có thể phân tích đồng thời nhiều nguyên tố trong cùng một lúc với mức hàm lượng rất nhỏ. Các nguyên tố như Pb, Cu, Cd và Zn, ASV có thể xác định ở cấp nồng độ trong vùng một phần triệu (ppm), thậm chí ở mức một phần tỷ (ppb).

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

6.1. Trình bày các phản ứng thế điện cực của điện cực hydro.

6.2. Điện cực so sánh là gì?

6.3. Phân biệt điện cực chỉ thị kim loại loại một và điện cực chỉ thị kim loại loại hai.

6.4. Trình bày nguyên tắc đo độ mặn của mẫu nước.

http://tieulun.hopto.org

6.5. Viết các phương trình phản ứng trong pin Mackrech để xác định DO.

6.6. Hãy cho biết anod và catod của các pin điện sau đây và viết phản ứng oxy hóa xảy ra trên mỗi điện cực:

a) Pt|$FeCl_2$ (0,015 M), $FeCl_3$ (0,045 M) || $AgNO_3$ (0,1 M) | Ag

b) Ag | AgBr (r) | NaBr (1,0 M) || $CdCl_2$ (0,05 M) | Cd

c) Pb, $PbSO_4$ | H_2SO_4 (1,5 M) || H_2SO_4 (2,0 M) | $PbSO_4$, PbO_2

6.7. Phản ứng gì ngăn cản Zn sử dụng làm điện cực kim loại loại một trong dung dịch axit? Những điện cực khác nào có đặc tính giống như Zn khi nhúng vào dung dịch axit?

6.8. Nồng độ của H_2S trong hệ thống thoát nước của một mỏ khai thác quặng đã ngừng làm việc có thể được xác định bằng chuẩn độ đo màu khi sử dụng KI làm chất trung gian và I_3^- làm "chất chuẩn":

$$H_2S(aq) + I_3^-(aq) + 2H_2O\ (l) \rightleftharpoons 2H_3O^+\ (aq) + 3I^-(aq) + S(r)$$

Lấy 50,0 mL mẫu nước cho vào bình đo culong cùng với lượng dư KI và một lượng nhỏ hồ tinh bột làm chất chỉ thị. Điện phân được tiến hành ở dòng không đổi là 84,6 mA thì hết 386 giây để đạt đến điểm tương đương. Tính nồng độ H_2S trong mẫu theo ppm.

6.9. Lượng lưu huỳnh trong các monomer thơm có thể được xác định bằng cực phổ xung tích phân. Dung dịch chuẩn được chuẩn bị để phân tích bằng cách hòa tan 1,0 mL monomer tinh khiết trong 25,0 mL dung môi điện ly. Thêm vào một lượng đã biết lưu huỳnh, khử không khí và đo dòng cực đại. Tập hợp số liệu chuẩn đo được đưa ra trong bảng sau:

Microgam S thêm vào	Dòng cực đại (μA)
0	0
28	0,70
56	1,23
112	2,41
168	3,42

Phân tích 1,0 mL mẫu được xử lý tương tự như trong mẫu chuẩn và cho dòng cực đại là 1,77 μA. Tính hàm lượng S trong mẫu theo mg/mL.

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

Chương 7
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG PHỔ

Mục tiêu chương 7

- *Hiểu rõ được các nguyên tắc cơ bản của phân tích quang phổ*
- *Nắm được các phương pháp tính độ truyền qua, độ hấp thụ và độ hấp thụ riêng*
- *Nắm được nguyên lý hoạt động của quang phổ UV/Vis, quang phổ hồng ngoại, quang phổ hấp thụ và phát xạ nguyên tử*
- *Áp dụng được các phương pháp quang phổ trong phân tích các chỉ tiêu môi trường*

7.1. QUÁ TRÌNH HẤP THỤ BỨC XẠ

Đây là nhóm kỹ thuật dựa trên sự tương tác của bức xạ tử ngoại, bức xạ nhìn thấy và bức xạ hồng ngoại với vật chất. Các phương pháp này sử dụng các vật liệu quang học để phân tán hoặc tập trung bức xạ.

Bức xạ được hấp thụ bởi vật chất chỉ khi năng lượng này phù hợp với nhu cầu cần năng lượng hoặc trạng thái chuyển tiếp của vật chất. Những thay đổi diễn ra trong vật chất có thể là:

- Điện tử (electron)
- Sự dao động (dao động giãn) (vibrational)
- Sự quay (dao động biến dạng) (rotational)

Hai dạng thay đổi cuối chỉ quan sát được ở phân tử.

Sự dao động giãn làm thay đổi khoảng cách trung bình giữa các hạt nhân nguyên tử (độ dài liên kết). Sự dao động biến dạng làm thay đổi năng lượng của phân tử khi nó quay xung quanh khối tâm. Hấp thụ bức xạ là một quá trình phức tạp. Mỗi trạng thái electron được chia nhỏ thành các mức thấp hơn về dao động giãn. Các mức dao động giãn này tiếp tục được chia thành các mức thấp hơn về dao động biến dạng.

7.1.1. Sự hấp thụ nguyên tử

Đối với nguyên tử, quá trình hấp thụ bức xạ diễn ra tương đối phức tạp. Dãy quang phổ thu được phụ thuộc vào trạng thái chuyển tiếp của electron và các phân lớp s, p, d, f.

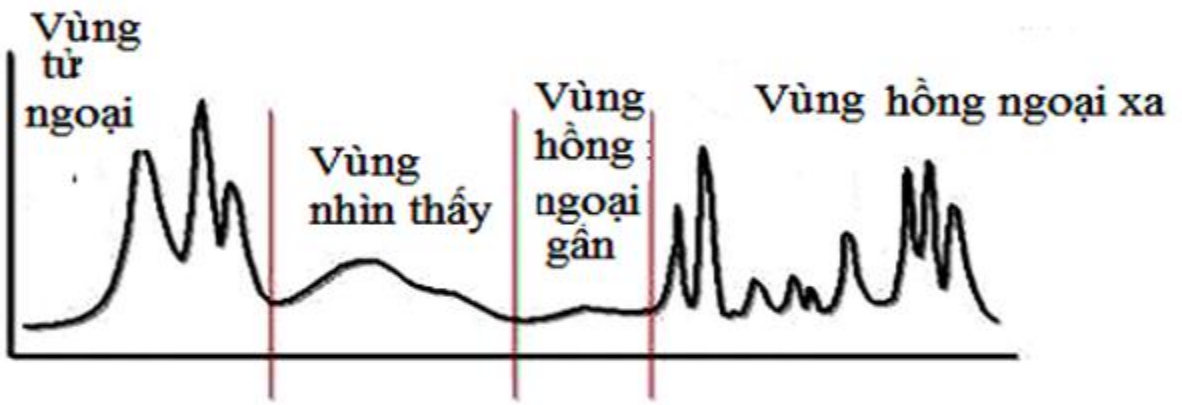
http://tieulun.hopto.org

7.1.2. Sự hấp thụ phân tử

Đối với phân tử, không chỉ có sự thay đổi về trạng thái electron mà còn thay đổi về các mức năng lượng dao động giãn và biến dạng. Sự tương tác giữa các phân tử và dung môi cũng gây ra ảnh hưởng đến quá trình hấp thụ. Kết quả thu được là một dãy quang phổ.

7.1.3. Quang phổ

Sự hấp thụ có thể được tiến hành trên một dãy bức xạ. Bằng cách quét và đo sự hấp thụ của một dãy bước sóng, chúng ta thu được quang phổ, hình 7.1.



Hình 7.1. *Quang phổ hấp thụ của phân tử*

Có thể thu được phổ tử ngoại và khả kiến trên cùng một thiết bị, trong khi phải sử dụng một thiết bị khác để thu phổ hồng ngoại. Thông tin thu được ở mỗi vùng sẽ khác nhau,

Quang phổ hồng ngoại đối với các phân tử và ion đa nguyên tử

Năng lượng của bức xạ hồng ngoại làm thay đổi năng lượng dao động của phân tử và ion đa nguyên tử, nhưng không đủ hiệu ứng thay đổi năng lượng của các điện tử trong chúng. Như miêu tả trong hình 7.2, các mức năng lượng dao động là xác định, nghĩa là phân tử có thể chỉ có một số năng lượng dao động rời rạc. Năng lượng đối với dạng dao động cho phép, Eν, là:

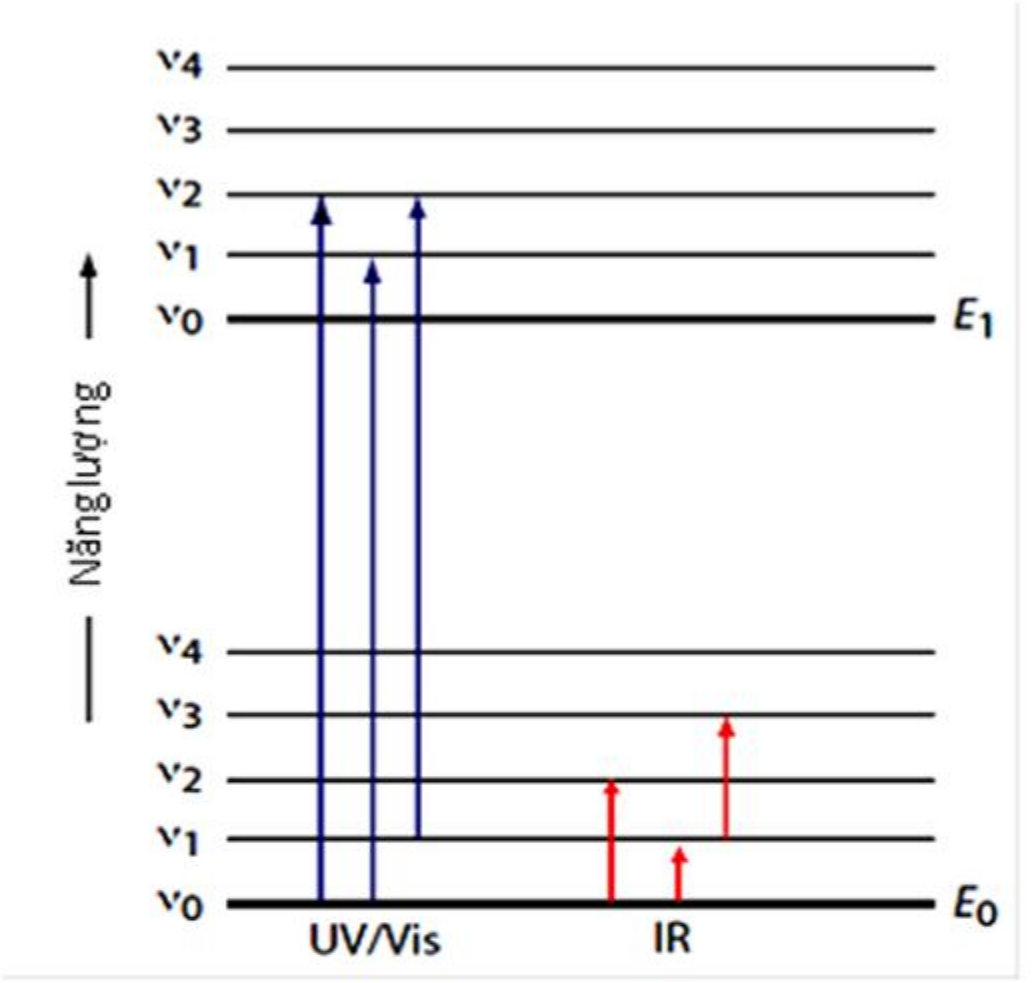
$$E_v = v + \frac{1}{2} hv_0 \qquad (7.1)$$

Trong đó ν là số lượng tử dao động có giá trị 0, 1, 2,…, và ν_0 là tần số dao động cơ bản của liên kết. Giá trị ν_0 là thuộc tính của liên kết, được xác định bằng cường độ liên kết và bằng khối lượng ở mỗi kết thúc của liên kết. Ví dụ, liên kết đơn C-C hấp thụ bức xạ hồng ngoại ở năng lượng thấp hơn so với liên kết đôi C=C vì liên kết đơn yếu hơn liên kết đôi.

Ở nhiệt độ phòng, hầu hết các phân tử ở trạng thái dao động cơ bản (ν = 0), sự di chuyển từ trạng thái dao động cơ bản tới trạng thái dao

http://tieulun.hopto.org

động kích thích thứ nhất (v = 1) đòi hỏi hấp thụ photon với năng lượng hv_0. Sự dịch chuyển trong đó Δv là ± 1 làm tăng các vạch hấp thụ cơ bản. Các vạch hấp thụ yếu hơn được gọi là vạch bội là do sự dịch chuyển trong đó Δv là ± 2 hoặc ± 3. Số các kiểu dao động cho phép đối với phân tử thẳng là 3N – 5, và đối với phân tử không thẳng là 3N – 6, N là số nguyên tử trong phân tử.



Hình 7.2. *Các mức năng lượng trong các vùng phổ bức xạ*

7.1.4. Phổ UV/Vis đối với phân tử và ion

Các electron hóa trị trong phân tử hữu cơ và các ion đa nguyên tử như CO_3^{2-}, chiếm liên kết sigma, σ, liên kết pi, π, và các orbital (MOs) không liên kết, n, xác định. Các orbital phản liên kết, σ*, và phản liên kết pi, π*, có năng lượng cao hơn. Vì sự chênh lệch năng lượng giữa các MO chiếm năng lượng cao hơn và các MO ở mức năng lượng thấp hơn nên có thể hấp thụ bức xạ tương ứng với bức xạ tử ngoại và nhìn thấy.

Bốn kiểu dịch chuyển giữa các mức năng lượng xác định cho hầu hết quang phổ UV/Vis của phân tử. Bảng 7.1. đưa ra vùng bước sóng gần đúng cho sự dịch chuyển này cũng như là các liên kết, các nhóm chức hoặc các phân tử liên quan đến sự dịch chuyển. Quan trọng nhất là sự dịch chuyển của các mức năng lượng n →π* và π → π* vì chúng liên quan đến các nhóm chức quan trọng đặc trưng cho nhiều chất phân tích. Các liên kết và các nhóm chức làm tăng sự hấp thụ bức xạ tử ngoại và nhìn thấy được gọi là các sắc thể (chromophores).

http://tieulun.hopto.org

Nhiều ion kim loại chuyển tiếp như Cu^{2+} và Co^{2+} tạo dung dịch màu vì ion kim loại hấp thụ ánh sáng nhìn thấy. Sự dịch chuyển làm tăng sự hấp thụ là các điện tử hóa trị trong orbital-d. Đối với ion kim loại tự do, năm orbital-d có năng lượng bằng nhau. Trong sự có mặt của các phối tử phức, phân tử dung môi, các orbital-d tách thành hai hoặc nhiều nhóm khác nhau về mặt năng lượng. Ví dụ, trong phức octahedrat của $Cu(H_2O)_6^{2+}$, sáu phân tử nước làm xáo trộn orbital-d thành hai nhóm. Sự dịch chuyển d-d đối với ion của các kim loại chuyển tiếp là tương đối yếu.

Nguồn quan trọng hơn của hấp thụ UV/Vis đối với phức kim loại-phối tử là sự chuyển dịch điện tích, trong đó sự hấp thụ của photon tạo ra trạng thái kích thích với sự dịch chuyển điện tử từ kim loại (M), tới phối tử (L).

$$M\text{-}L + h\nu \rightarrow (M^{+}\text{-}L^{-})^{*} \qquad (7.2)$$

Sự hấp thụ dịch chuyển điện tích là quan trọng vì nó tạo ra độ hấp thụ rất lớn.

Bảng 7.1. *Sự di chuyển điện tử liên quan đến orbital phân tử n, σ và π*

Sự dịch chuyển	Vùng bước sóng	Ví dụ
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200 nm	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160 – 260 nm	H_2O, CH_3OH, CH_3Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200 – 500 nm	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250 – 600 nm	C=O, C=N, N=N, N=O

7.2. ĐỊNH LUẬT LAMBERT-BEER

Định luật cơ bản ứng dụng trong sự hấp thụ bức xạ là định luật Lambert-Beer.

Định luật phát biểu rằng, lượng bức xạ hấp thụ bởi dung dịch là hàm mũ của nồng độ và bề dày dung dịch.

$$-\frac{dP}{dN} = KP \qquad (7.3)$$

Trong đó:

P – cường độ bức xạ

N – lượng hấp thụ

K – hằng số tỉ lệ

http://tieulun.hopto.org

Lấy tích phân:

$$\int_0^P \frac{dP}{P} = -K\int_0^N dN$$

$$\ln\frac{P}{P_0} = -KN \qquad (7.4)$$

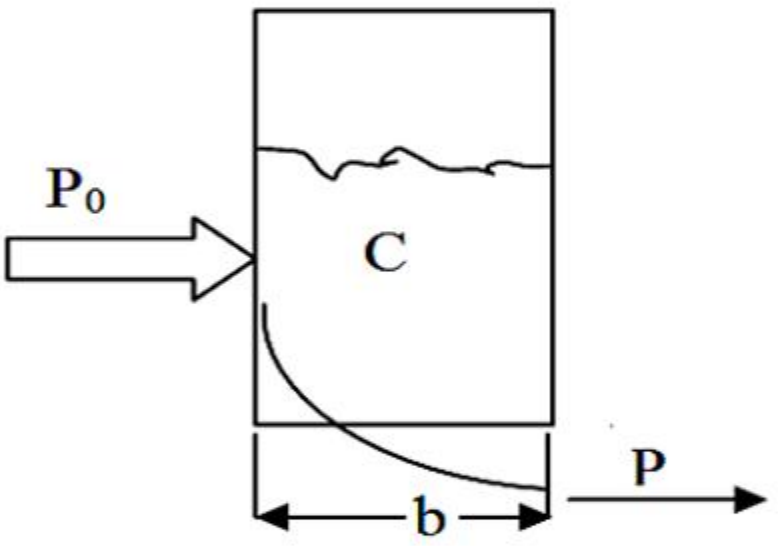
N phụ thuộc vào nồng độ (C) và bề dày dung dịch (b), nên:

$$KN = k'bC \qquad (7.5)$$

Hằng số k' đặc trưng cho độ hấp thụ riêng (a) và bao gồm cả hệ số khi chuyển từ cơ số e sang cơ số 10 của hàm log:

$$\log (P/P_o) = -abC \qquad (7.6)$$

Sự truyền năng lượng bức xạ trong một cuvet có độ dày b và chứa dung dịch có nồng độ C được mô tả trong hình 7.3.



Hình 7.3. *Sự truyền năng lượng bức xạ*

Tỉ lệ (P/P_o) được gọi là độ truyền qua (T)

$$A = abC \qquad (7.7)$$

A được gọi là độ hấp thụ

Ta có:

$$-\log(T) = A \qquad (7.8)$$

Trong khi độ hấp thụ được sử dụng để biểu diễn mối quan hệ với nồng độ, thì độ truyền qua được đo một cách trực tiếp.

Hầu hết các thiết bị quang phổ đều có thể đo được cả hai loại đại lượng này, nhưng tốt hơn nên đọc kết quả độ truyền qua và sau đó tính toán để chuyển đổi kết quả.

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ 7.1

Tính độ hấp thụ của dung dịch khi biết độ truyền qua %T là 89 tại bước sóng 400 nm.

Giải

$\%T = T \times 100$, nên:

$T = 89/100 = 0,89$

$A = -\log(T) = -\log(0,89) = 0,051$

7.3. XÁC ĐỊNH ĐỘ HẤP THỤ RIÊNG

Mỗi loại thiết bị khác nhau ở phạm vi sử dụng, vì thế phải sử dụng phương pháp chuẩn để xác định độ hấp thụ riêng

Các loại đơn vị nồng độ có thể sử dụng (M, N, ppm,…)

Nếu sử dụng nồng độ molar (M) thì ε là đại lượng của độ hấp thu riêng.

Ví dụ 7.2

Một dung dịch có nồng độ một loại chất màu là 4,50 ppm. Độ hấp thụ là 0,30 tại bước sóng 530 nm, bề dày dung dịch 2,00 cm. Tính a?

Giải

Ta có: $A = abC$

Trong đó: A – độ hấp thụ, a – độ hấp thụ riêng, b – chiều rộng của cuvet, C – nồng độ chất phân tích

$$a = \frac{A}{bC} = \frac{0,30}{(2,00cm)(4,50\,ppm)}$$

$$= 0,033\ cm^{-1}ppm^{-1}$$

Ví dụ 7.3

Dung dịch $Co(H_2O)^{2+}$ có độ hấp thụ 0,20 tại bước sóng 530nm, bề dày dung dịch 1,00cm, $\varepsilon = 10\ L\ n^{-1}cm^{-1}$. Xác định nồng độ dung dịch?

Giải

$$A = \varepsilon bC \qquad (7.9)$$

$A = 0,20$, $\varepsilon = 10$, $b = 1cm$

$C = A / (\varepsilon\, b) = 0,020\ M$

http://tieulun.hopto.org

Ví dụ 7.4

Độ hấp thụ của dung dịch MnO_4^- là 0,500 tại bước sóng 525 nm. Khi được đo ở điều kiện tương tự, dung dịch MnO_4^- nồng độ $1{,}0.10^{-4}$ M có độ hấp thụ là 0,200. Xác định nồng độ ban đầu?

Giải

$$\frac{A_{un}}{A_n} = \frac{\varepsilon b C_{un}}{\varepsilon b C_n} \tag{7.10}$$

$$\frac{A_{un}}{A_n} = \frac{\varepsilon b C_{un}}{\varepsilon b C_n}$$

$$C_{un} = \frac{A_{un}}{A_n} C_n \tag{7.11}$$

$$C_{un} = (0{,}500/0{,}200) \times 1{,}0.10^{-4} = 2{,}5.\ 10^{-4}\ \text{M}$$

7.4. ĐO ĐỘ HẤP THỤ

Độ hấp thụ cực đại tại bước sóng xác định là điểm có sự đáp ứng cực đại, độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp. Do đó, chúng ta có thể giảm sai số trong quá trình đo. Sự khác biệt nhỏ giữa bước sóng đo có thể dẫn đến sai số trong phép đo nếu đó không phải là giá trị bước sóng hấp thụ cực đại.

Sai số có thể mắc phải trong quá trình đo độ hấp thụ.

Ở nồng độ thấp: sự thay đổi nhỏ về nồng độ (C) dẫn đến sự thay đổi lớn về độ truyền qua (%T).

Ở nồng độ cao: sự thay đổi độ truyền qua (%T) rất nhỏ. Vì vậy, giới hạn độ truyền qua khoảng 80-20% T để giảm thiểu sai số đến mức thấp nhất.

Khi hai hoặc nhiều cấu tử hấp thụ bức xạ tại cùng một bước sóng, độ hấp thụ đo được là tổng tất cả các độ hấp thụ thành phần:

$$A_T = a_1 b_1 C_1 + a_2 b_2 C_2 \tag{7.12}$$

Khi các cấu tử trong cùng cuvet chứa mẫu, thì:

$$A_T = (a_1 C_1 + a_2 C_2) b \tag{7.13}$$

Ví dụ 7.5

Dung dịch phức chất kim loại (MR) hấp thụ tại bước sóng 522 nm ($\varepsilon = 1{,}18.10^4$), nồng độ dư phối tử (R) là $1{,}00.10^{-4}$ M với $\varepsilon = 5{,}16.10^2$ tại

http://tieulun.hopto.org

bước sóng 522 nm. Nếu độ hấp thụ tổng cộng là 0,727 tại 522 nm với bề dày dung dịch 1,00cm thì nồng độ MR là bao nhiêu?

Giải

$$A_T = \varepsilon_{MR} C_{MR} + \varepsilon_R C_R \qquad (7.14)$$

$$0{,}727 = 1{,}18.10^4 C_{MR} + (5{,}16.10^2)(10^{-4}\ M)$$

$$C_{MR} = 5{,}72.10^{-5}\ M$$

7.5. CÁC BỘ PHẬN CƠ BẢN CỦA CÁC QUANG PHỔ KẾ

Các bộ phận cơ bản của quang phổ kế bao gồm nguồn năng lượng, đầu dò (detector) để đo tín hiệu và bộ phân xử lý tín hiệu cho những tín hiệu đáp ứng với nồng độ chất phân tích

7.5.1. Nguồn năng lượng

Tất cả các dạng quang phổ cần một nguồn năng lượng. Trong quang phổ hấp thụ và quang phổ tán xạ, nguồn năng lượng được cung cấp bởi photon. Quang phổ huỳnh quang và quang phổ phát xạ, nguồn năng lượng sử dụng là nhiệt, bức xạ (photon), hoặc năng lượng hóa học để đưa chất phân tích tới trạng thái kích thích thích hợp.

Nguồn năng lượng bức xạ điện từ, nguồn năng lượng bức xạ điện từ phải đủ mạnh và ổn định. Nó được chia thành hai loại: nguồn liên tục và nguồn vạch. Nguồn liên tục phát ra bức xạ bao trùm toàn bộ các bước sóng với sự thay đổi tương đối ổn định cường độ. Nguồn vạch phát ra bức xạ có bước sóng chọn lọc.

Nguồn năng lượng nhiệt, nguồn phổ biến nhất của năng lượng nhiệt là ngọn lửa và plasma. Nguồn plasma sử dụng để đốt cháy nhiên liệu và chất oxy hóa để đạt được nhiệt độ từ 2000 đến 3400 K. Plasma là nguồn khí ion, nóng cho nhiệt độ từ 6000 đến 10000 K.

7.5.2. Lựa chọn bước sóng

Mỗi một bước sóng của ánh sáng từ nguồn đi qua mẫu. Nếu chỉ có một chất hấp thụ thì sẽ không có vấn đề xảy ra. Nếu có hai cấu tử trong mẫu hấp thụ các bước sóng khác nhau thì sẽ rất phức tạp. Như vậy cần phải có bộ phân lựa chọn bước sóng thích hợp cho mỗi chất phân tích trong mẫu.

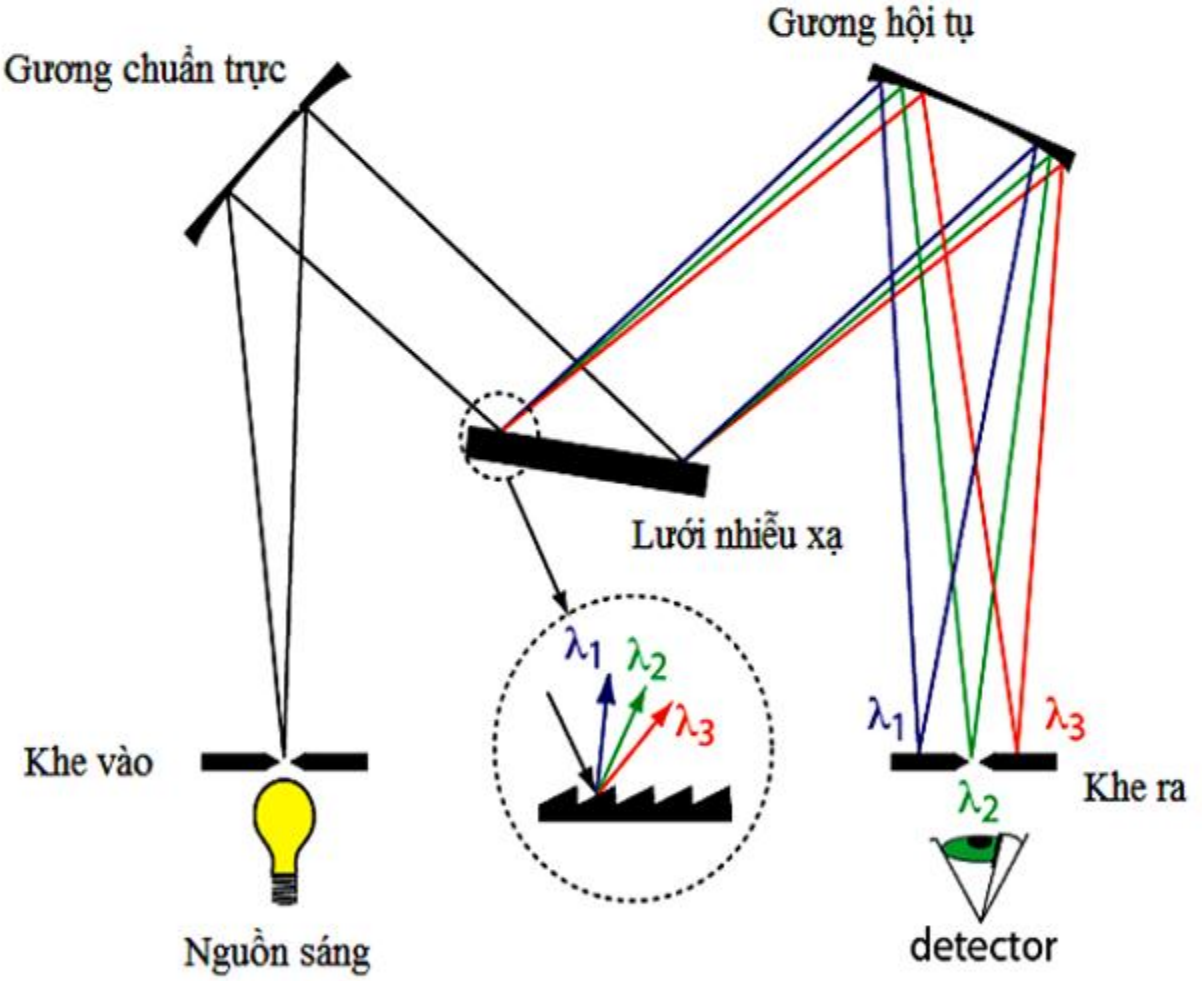
Lựa chọn bước sóng sử dụng kính lọc, phương pháp đơn giản nhất để tách một dải hẹp của bức xạ là sử dụng kính lọc hấp thụ hoặc giao thoa. Kính lọc hấp thụ làm việc bởi sự chọn lọc bức xạ hấp thụ từ vùng hẹp của quang phổ bức xạ. Một ví dụ đơn giản về kính hấp thụ là

http://tieulun.hopto.org

thủy tinh màu. Kính lọc màu hồng loại loại bỏ màu xanh từ 500 đến 560 nm. Bộ lọc bán trên thị trường cung cấp băng thông từ 30 – 250 nm mặc dù hiệu suất của nguồn chỉ đạt 10%.

Lựa chọn bước sóng bằng bộ đơn sắc, phin lọc có ý nghĩa giới hạn vì phin lọc có bước sóng chỉ định cố định. Nếu ta cần đo hai bước sóng khác nhau, ta phải sử dụng các phin lọc khác nhau. Bộ đơn sắc là một công cụ thay thế để lựa chọn giải bước sóng hẹp của bức xạ, cho phép điều chỉnh bước sóng cần thiết. Bức xạ từ nguồn đi vào bộ phận đơn sắc và đi qua một khe hẹp. Bức xạ được thu bởi một gương chuẩn trực, phản xạ các tia song song của bức xạ tới lưới nhiễu xạ

Lưới nhiễu xạ là bề mặt phản xạ quang học có nhiều rãnh song song. Lưới nhiễu xạ phân tán bức xạ và gương thứ hai hội tụ bức xạ lên bề mặt phẳng chứa khe hẹp ở lối ra. Trong một số bộ đơn sắc, một thấu kính được sử dụng ở vị trí của lưới nhiễu xạ. Hình 7.4 minh họa bộ đơn sắc điển hình được sử dụng trong các thiết bị quang phổ.



Hình 7.4. *Sơ đồ bộ đơn sắc sử dụng lưới nhiễu xạ để tán xạ bức xạ*

Bức xạ đi vào bộ đơn năng và đi qua detector. Bộ đơn năng biến đổi bức xạ thành nguồn đa năng của bức xạ tại lối ra của khe hẹp. Lựa chọn bước sóng ở bộ đơn năng được xác định bằng quay lưới nhiễu xạ. Khe hẹp lối ra cung cấp băng thông hẹp hiệu quả nhỏ hơn và độ phân giải tốt hơn.

Bộ đơn năng được chia làm hai loại; đơn năng bước sóng cố định hoặc đơn năng quét. Trong đơn năng bước sóng cố định, lựa chọn bước

http://tieulun.hopto.org

sóng bằng tay để quay lưới, Thông thường, đơn năng bước sóng cố định được sử dụng để phân tích định lượng khi các phép đo được thực hiện ở một hoặc hai bước sóng. Bộ quét đơn năng bao gồm ổ đĩa cơ học quay lưới liên tục, cho phép các bước sóng liên tiếp đi ra là đơn năng.

7.5.3. Đầu đo (detector)

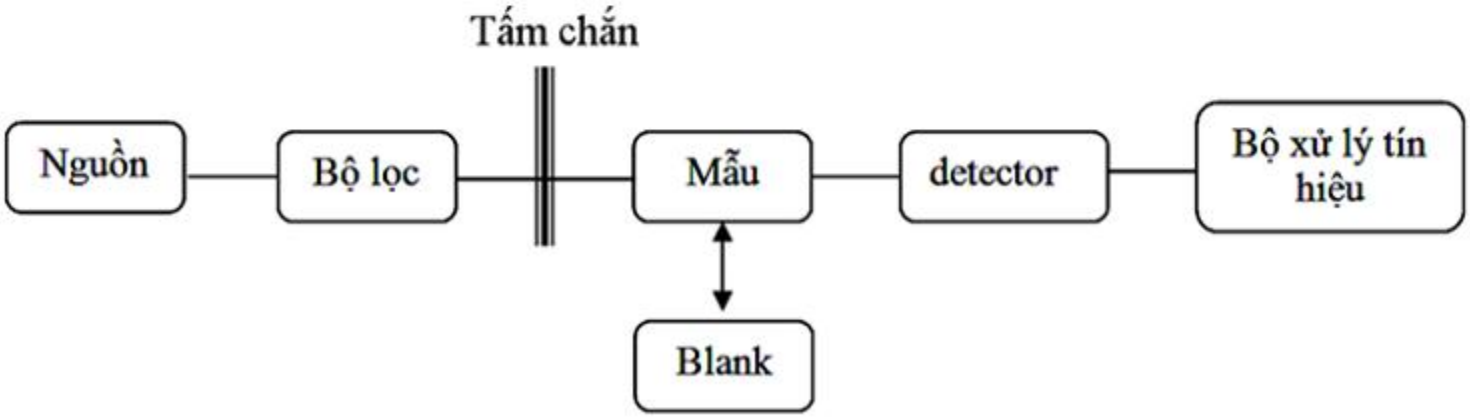
Detetor là bộ chuyển đổi nhạy cảm để chuyển tín hiệu của photon thành tín hiệu điện. Một cách lý tưởng, tín hiệu của detector,S, là hàm tuyến tính của lực bức xạ điện từ, P

$$S = kP + D \tag{7.15}$$

Trong đó k là độ nhạy của detecor, D là dòng tối của detector hoặc dòng nền khi ta ngăn cản bức xạ không đi tới detector.

7.6. QUANG PHỔ UV/VIS

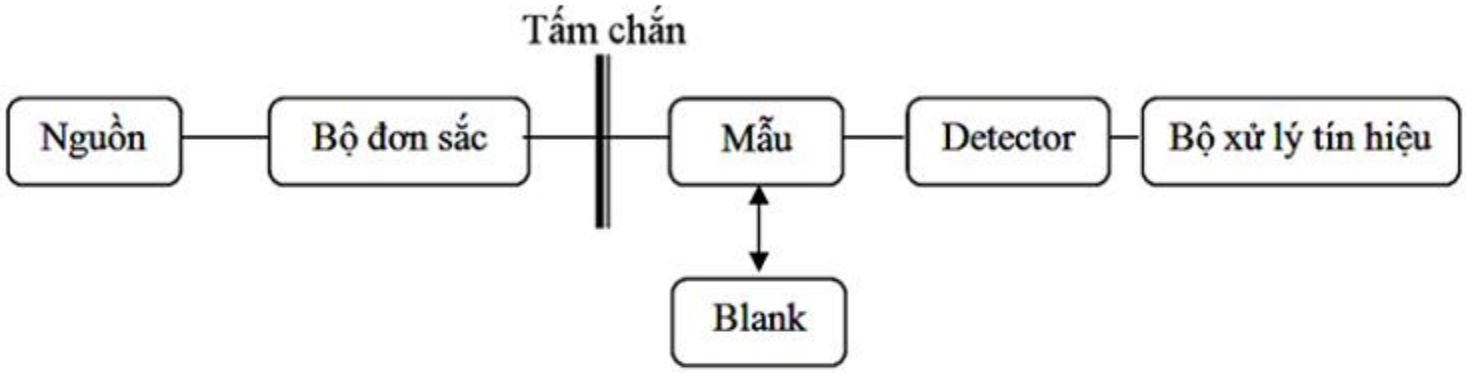
Thiết bị đơn giản nhất được sử dụng trong những năm gần đây đối với sự hấp thụ bức xạ UV/Vis của phân tử là bộ lọc ánh sáng (hình 7.5). Thiết bị này sử dụng bộ lọc ánh sáng hấp thụ hoặc nhiễu xạ để tách thành một dải bức xạ. Bộ lọc đặt giữa nguồn chiếu sáng và mẫu để ngăn cản sự phân hủy mẫu khi phơi trong nguồn bức xạ mạnh. Bộ lọc có chùm ánh sáng đơn sắc giữa nguồn và detector được gọi là thiết bị chùm đơn năng. Thiết bị này được chuẩn tới 0 % T bằng cách sử dụng tấm chắn ánh sáng để che nguồn bức xạ từ detector. Sau khi mở tấm chắn, thiết bị được chuẩn tới 100% T. Khi phân tích, mẫu trắng (blank) thích hợp được đo, sau đó thay mẫu trắng bằng mẫu phân tích, ghi nhận độ truyền qua (T). Vì cường độ tia tới của nguồn bức xạ và độ nhạy của detector thay đổi theo bước sóng, bộ đo quang phải chuẩn lại khi bộ lọc thay đổi. So với các thiết bị quang phổ khác, máy đo quang với bộ kính lọc ánh sáng có ưu điểm là không đắt, bền, và dễ bảo quản. Ngoài ra, nó có thể di chuyển để tiến hành phân tích tại thực địa. Nhược điểm của máy đo quang loại này là không thể sử dụng để ghi phổ hấp thụ.



Hình 7.5. *Sơ đồ khối máy đo quang*

http://tieulun.hopto.org

Thiết bị đo quang được lắp đặt bộ đơn sắc (monochromator) thay cho kính lọc để lựa chọn bước sóng được gọi là máy quang phổ. Trong quang phổ hấp thụ, hệ số truyền là tỷ số của hai lực bức xạ. Thiết bị quang phổ hấp thụ đơn giản nhất là một thiết bị đơn năng kết hợp với bộ đơn sắc có bước sóng cố định, hình 7.6. máy đo quang phổ đơn năng UV/Vis được sử dụng tương tự như máy đo quang với bộ kính lọc.

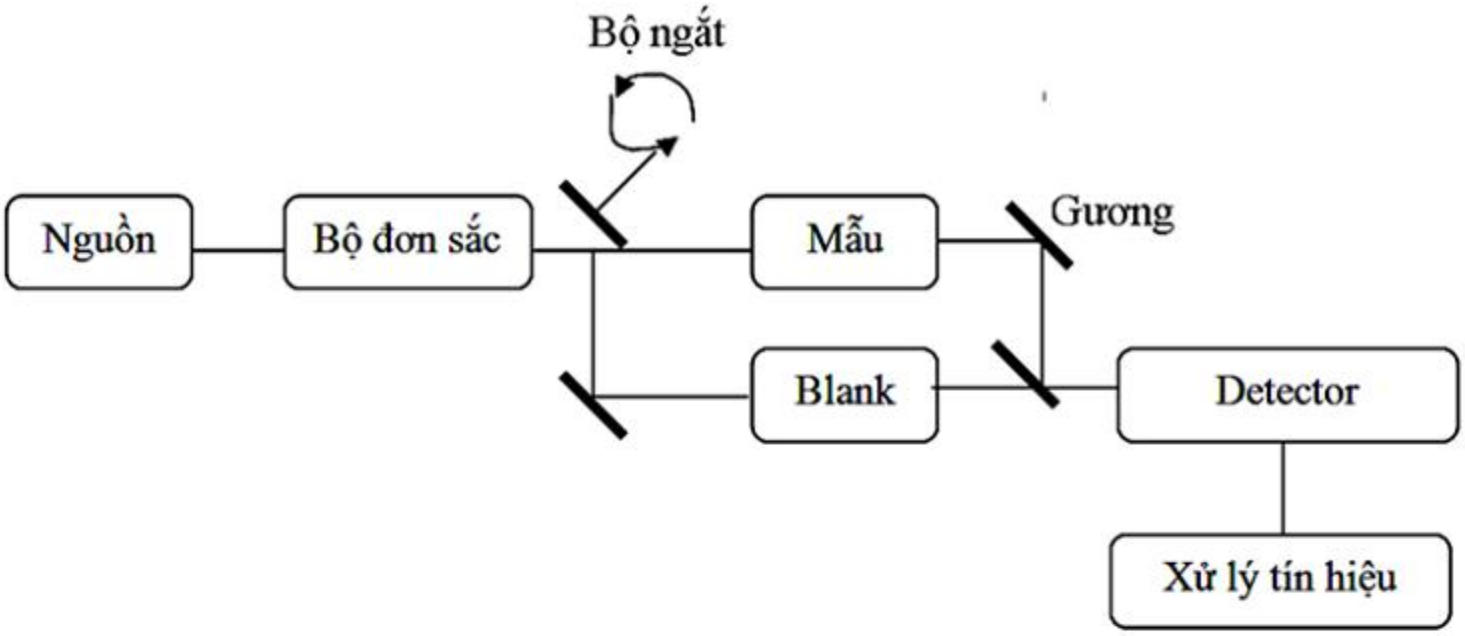


Hình 7.6. *Sơ đồ khối của quang phổ hấp thụ UV/Vis sử dụng bước sóng cố định của bức xạ đơn năng*

Nhược điểm của quang phổ hấp thụ UV/Vis sử dụng bước sóng cố định là không ghi nhận được quang phổ vì phải điều chỉnh bước sóng bằng tay gấy rắc rối và tốn nhiều thời gian. Giới hạn khác của quang phổ hấp thụ sử dụng tia đơn năng có bước sóng cố định là nguồn và detector kém bền.

Để khắc phục những nhược điểm trên của quang phổ hấp thụ UV/vis sử dụng bước sóng cố định của bức xạ đơn năng, thiết bị quang phổ hai chùm tia đồng thời được sử dụng (hình 7.7) Một bộ ngắt điện kiểm soát quãng chạy của bức xạ luân phiên giữa mẫu, mẫu trắng (blank) và tấm chắn. Bộ xử lý tín hiệu sử dụng tốc độ quay đã cho trước của bộ ngắt để phân tích tín hiệu đến detector thành độ truyền qua T của mẫu trắng, (P_0) và của mẫu (P_T). Bằng cách đưa vào một tấm chắn có bề mặt mờ đục, có thể điều chỉnh liên tục sự đáp ứng 0%T của detector. Băng thông rộng hiệu dụng của quang phổ hai chùm tia được điều khiển bằng một bộ phận tách sóng có thể điều chỉnh đặt ở ngay cửa và lối ra của bộ đơn sắc. Độ rộng của dải hiệu dụng thường bằng từ 0,2 đến 0,3 nm. Nhờ có bộ đơn sắc quét, phổ hấp thụ đượ ghi. Thiết bị hai chùm tia sử dụng linh hoạt hơn thiết bị tia đơn năng. Nó được sử dụng trong phân tích định tính và định lượng. Tuy nhiên, thiết bị này có giá thành rất đắt.

http://tieulun.hopto.org



***Hình** 7.7. Sơ đồ khối của quang phổ UV/Vis sử dụng tia kép*

7.7. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Xác định nồng độ chất phân tích dựa trên sự hấp thụ bức xạ tử ngoại hoặc bức xạ nhìn thấy là một trong những phương pháp khá phổ biến hiện nay trong phân tích môi trường vì nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ có dải hấp thụ mạnh trong vùng UV/Vis của quang phổ điện từ. Ngoài ra, chất phân tích không hấp thụ bức xạ UV/Vis hoặc hấp thụ yếu có thể tạo phức với các hợp chất khác có khả năng hấp thụ bức xạ UV/Vis mạnh hơn. Ví dụ, ion Pb^{2+} không hấp thụ bức xạ UV/Vis cho tác dung với dithizone tạo thành phức Pb-dithizone màu đỏ. Phức Pb-dithyzone hấp thụ rất mạnh bức xạ ở bước sóng 550 nm. Phân tích định lượng dựa trên hấp thụ bức xạ hồng ngoại không phổ biến bằng phương pháp hấp thụ UV/Vis do độ lệch của thiết bị từ định luật luật Lambert-Beer, vì dải hấp phụ hồng ngoại rất hẹp. Hơn nữa, nguồn bức xạ hồng ngoại không mạnh bằng nguồn bức xạ UV/Vis.

Phương pháp phân tích vết cation, anion vô cơ và một số chất hữu cơ trong nước và nước thải dựa vào sự hấp thụ bức xạ UV/Vis là một trong những phương pháp thường hay được sử dụng nhất. Bảng 7.2 đưa ra một số ví dụ phân tích các chỉ tiêu trong mẫu nước và nước thải.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 7.2. *Một số các phương pháp xác định các chất vô cơ và hữu cơ trong nước thải bằng UV/Vis*

Chất phân tích	Phương pháp	λ (nm)
Vết kim loại		
Nhôm	Phản ứng với eriochrome cyanide R ở pH = 6 cho phức màu đỏ đến màu hồng.	535
As	Sử dụng Zn để khử thành AsH_3 và phản ứng với bạc diethyldithiocarbamate tạo phức màu đỏ.	535
Cadmi	Chiết bằng CCl_3 chứa dithizone, mẫu được kiềm hóa bằng NaOH, phức có màu hồng tới màu đỏ.	518
Crom	Oxy hóa tới Cr(VI) và phản ứng với diphenylcarbazide trong dung dịch axit cho sản phẩm có màu đỏ tím.	540
Đồng	Phản ứng với neocuprine trong môi trường trung tính, môi trường axit nhẹ, chiết vào dung dịch $CHCl_3/CH_3OH$ cho dung dịch có màu vàng.	457
Sắt	Phản ứng với o-phenalthroline trong dung dịch axit tạo thành phức màu vàng đỏ.	510
Chì	Mẫu được kiềm hóa bằng đệm amonia, chiết bằng $CHCl_3$ chứa dithizone cho phức có màu đỏ anh đào	510
Mangan	Oxy hóa thành MnO_4^- với persulfat có màu hồng.	525
Thủy ngân	Axit hóa mẫu, chiết bằng $CHCl_3$ chứa dithizone cho phức có màu vàng.	492
Kẽm	Phản ứng với dithizone ở pH = 9 tạo phức màu xanh.	620
Các chất vô không phải kim loại		
Amonia	Phản ứng với amonia, hypoclorit và phenol tạo ra indophenol màu xanh, xúc tác bởi muối của mangan.	630
Cyanit	Chuyển thành CNCl bằng phản ứng với chloramin T, tiếp theo bởi phản ứng với axit pyridin – barbituric tạo thành phẩm màu đỏ.	578
Fluorit	Phản ứng với Zr-SPADNS đỏ tía khi tạo thành ZrF_6^{2-} làm giảm màu đỏ tía.	570
Clo (dư)	Oxy hóa tinh thể leuco tím tạo thành sản phẩm có	592

http://tieulun.hopto.org

Chất phân tích	Phương pháp	λ (nm)
	màu hơi xanh.	
Nitrat	Khử thành NO_2^- bằng Cd, phẩm azo có màu tạo thành bằng cách cho phản ứng với sulfanilmaide và N–(1-naphthyl)-ethelyenediamine.	543
Phosphat	Phản ứng với amonium molybdate tiếp theo khử với $SnCl_2$ tạo thành phức molybdaenium xanh.	690
Chất hữu cơ		
Phenol	Phản ứng với 4-aminoantipyrine và $K_3Fe(CN)_6$ tạo thành phẩm nhuộm antipyrine.	460
Chất hoạt động bề mặt (surfactants)	Tạo thành cặp ion giữa chất hoạt động bề mặt anion và phẩm nhuộm cation methylen xanh, chiết hợp chất này vào $CHCl_3$.	652

Nồng độ của đơn chất được xác định bằng cách đo độ hấp thụ của mẫu. Phương pháp phổ biến nhất là xây dựng đường chuẩn hoặc phương pháp thêm chuẩn.

Ví dụ 7.6

Xác định Fe trong nước thải công nghiệp sử dụng o-phenanthroline làm tác nhân tạo phức màu. Sử dụng các số liệu đưa ra dưới đây để tính nồng độ của Fe trong nước thải.

Fe, ppm	Độ hấp thụ
0,00	0,000
1,00	0,183
2,00	0,364
3,00	0,546
4,00	0,727
Mẫu phân tích	0,269

Sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu thu được phương trình bậc nhất của độ hấp thụ theo nồng độ Fe như sau:

$$A = 0{,}0006 + 0{,}187 \times (\text{ppm Fe})$$

http://tieulun.hopto.org

Thay độ hấp thụ của mẫu vào phương trình thu được hàm lượng của Fe trong nước thải công nghiệp bằng 1,48 ppm.

Phân tích hai hoặc nhiều cấu tử trong mẫu không phức tạp nếu có các vùng quang phổ của mẫu trong đó mỗi một cấu tử chỉ là chất hấp thụ. Trong trường hợp này, mỗi một cấu tử có thể phân tích nếu như mẫu chỉ có một chất hấp thụ trong vùng đó, Một điều không thuận tiện là dải hấp thụ UV/Vis rộng đến mức nó thường không có khả năng để tìm một bước sóng thích hợp tại đó mỗi cấu tử của hỗn hợp hấp thụ riêng biệt. Ví dụ, trong dung dịch mẫu có hai cấu tử cần phân tích X và Y với độ hấp thụ của hỗn hợp là A_m:

$$(A_m)_{\lambda 1} = (\varepsilon_X)_{\lambda 1} bC_X + (\varepsilon_Y)_{\lambda 1} bC_Y \qquad (7.16)$$

λ_1 – là bước sóng tại đó độ hấp thụ được đo của hỗn hợp. Tuy nhiên, phương trình (7.16) chưa thể áp dụng để xác định nồng độ của X và Y trong hỗn hợp mà cần phải đo độ hấp thụ ở bước sóng thứ hai (λ_2):

$$(A_m)_{\lambda 2} = (\varepsilon_X)_{\lambda 2} bC_X + (\varepsilon_Y)_{\lambda 2} bC_Y \qquad (7.17)$$

Nồng độ C_X và C_Y có thể tìm được bằng cách giải hai phương trình (7.16) và (7.17). Đương nhiên, phải biết giá trị độ hấp thụ riêng (ε) của X và Y ở hai bước sóng λ_1 và λ_2. Đối với hỗn hợp có n cấu tử (chất phân tích), phải đo độ hấp thụ ở n bước sóng khác nhau.

Ví dụ 7.7

Nồng độ của Fe^{3+} và Cu^{2+} trong hỗn hợp có thể xác định bằng phản ứng với hexacyanoruthenate(II), $Ru(CN)_6^{4-}$ tạo phức màu xanh tía với Fe^{3+} (λ_{max} = 550nm) và màu xanh nhạt với Cu^{2+} (λ_{max} = 396 nm). Độ hấp thụ riêng molar ($M^{-1}cm^{-1}$) đối với các phức kim loại ở hai bước sóng đưa ra trong bảng dưới đây:

	ε_{550}	ε_{396}
Fe^{3+}	9970	84
Cu^{2+}	34	856

Khi mẫu chứa Fe^{3+} và Cu^{2+} được phân tích trong cuvet với độ dày bằng 1,00 cm, độ hấp thụ ở 550 nm bằng 0,183 và độ hấp thụ ở 396 nm là 0,109. Xác định nồng độ mol của Fe^{3+} và Cu^{2+} trong mẫu.

Giải

Thay các giá trị đã biết vào hai phương trình (7.16) và (7.17):

$$A_{550} = 0,183 = 9970C_{Fe} + 34C_{Cu} \qquad (7.18)$$

http://tieulun.hopto.org

$$A_{396} = 0{,}109 = 84C_{Fe} + 856C_{Cu} \quad (7.19)$$

Để xác định C_{Fe} và C_{Cu}, giải phương trình (7.18) đối với Cu:

$$C_{Cu} = \frac{0{,}183 - 9970C_{Fe}}{34}$$

và thay kết quả vào phương trình (7.19):

$$0{,}109 = 84C_{Fe} + 856\left(\frac{0{,}183 - 9970C_{Fe}}{34}\right) = 4{,}607 - (2{,}51.10^{5})C_{Fe}$$

Giải ra cho nồng độ của Fe^{3+} bằng $1{,}80.10^{-5}$M. Thay vào phương trình của hỗn hợp hấp thụ ở bước sóng 396 nm xác định được nồng độ của Cu^{2+} bằng $1{,}26.10^{-4}$ M.

Để thu được kết quả chính xác hai bước sóng lựa chọn sao cho $\varepsilon_x > \varepsilon_Y$ ở một bước sóng và ở bước sóng khác $\varepsilon_Y > \varepsilon_x$. Độ chính xác tốt nhất có thể thu được khi sự khác biệt độ hấp thụ riêng mol lớn.

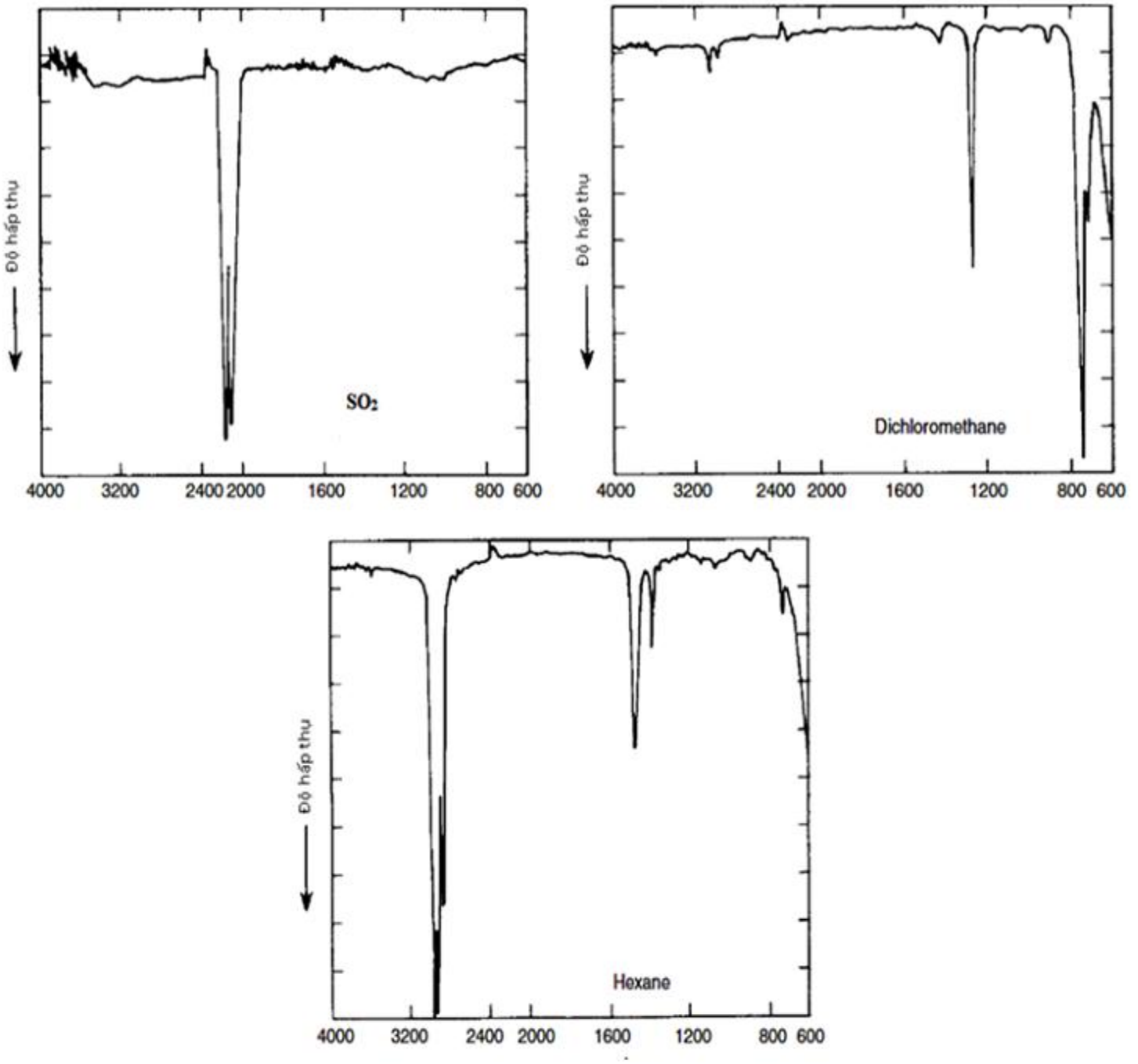
7.8. QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI

Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến quá trình quay, dao động xung quanh vị trí cân bằng của nó. Tùy theo năng lượng kích thích lớn hay nhỏ có thể xảy ra quá trình quay, dao động hay cả quay và dao động đồng thời. Để kích thích các quá trình trên có thể sử dụng tia sáng vùng hồng ngoại (phổ hồng ngoại) hoặc tia khuyếch tán Raman (phổ Raman). Bức xạ hồng ngoại liên quan đến phần phổ điện từ nằm giữa vùng khả kiến và vùng vi sóng có bước sóng nằm trong vùng: vùng hồng ngoại gần (14290 – 4000 cm^{-1}) và hồng ngoại xa (700 – 200 cm^{-1}). Vùng phổ có ý nghĩa quan trọng nhất là vùng giữa 4000 và 400 cm^{-1}.

Phổ kế hồng ngoại hiện nay gồm các loại: phổ kế hồng ngoại một chùm tia dùng kính lọc, phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc và phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT–IR).

Quang phổ hấp thụ hồng ngoại được sử dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm môi trường để quan trắc một loạt các chất khí vô cơ và các chất hữu cơ bay hơi. Phổ hồng ngoại là một phổ phức tạp và đặc trưng cho mỗi một phân tử. Hình 7.8 đưa ra các phổ hồng ngoại điển hình của SO_2, dichloromethane và hecxane.

http://tieulun.hopto.org



Hình 7.8. *Phổ hồng ngoại của các phân tử SO_2, dichloromethane và hecxane*

7.9. QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) là một kỹ thuật phân tích để xác định các nguyên tố hóa học hấp thụ bức xạ quang bởi các nguyên tử tự do ở trạng thái khí. Tương tự như trong quang phổ UV/Vis, AAS cần dung dịch chuẩn với hàm lượng chất phân tích đã biết để xác lập mối quan hệ giữa độ hấp thụ đo được và nồng độ chất phân tích trên cơ sở của định luật Lamber-Beer.

Khi bị nguyên tử hóa, các electron của nguyên tử có thể chuyển lên các quỹ đạo cao hơn (trạng thái kích thích) trong một thời gian ngắn (cỡ nano giây) do hấp thụ một lượng năng lượng xác định. Lượng năng lượng này đặc trưng cho sự chuyển dịch của electron trong nguyên tố, hay nói một cách khác bước sóng của bức xạ hấp thụ chỉ tương ứng với một nguyên tố và độ rộng của vạch hấp thụ chỉ khoảng bằng vài picomet (pm), Do vậy, kỹ thuật AAS có tính chọn lọc phân tích cao. Dòng bức xạ

http://tieulun.hopto.org

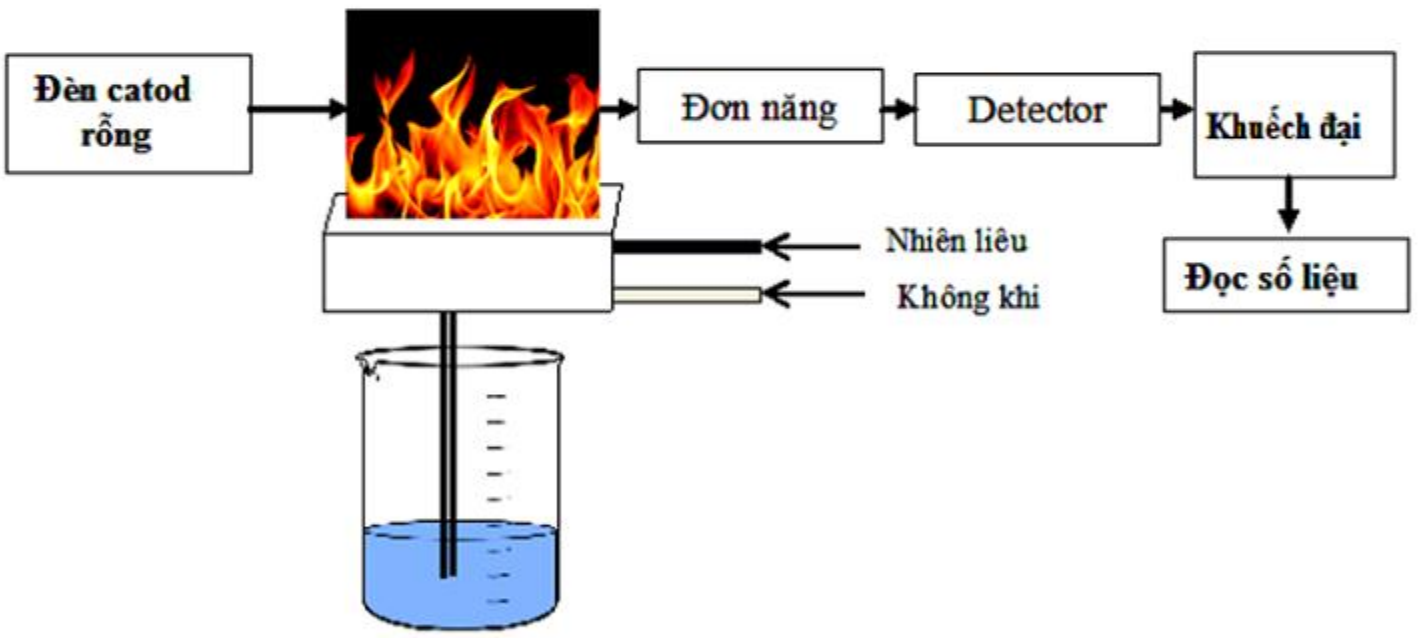
khi không có mẫu và khi có mẫu trong buồng nguyên tử hóa được đo bằng đầu dò (detector) và tỷ lệ giữa hai giá trị (độ hấp thụ) chuyển thành nồng độ của chất phân tích tuân theo định luật Lambert –Beer.

Để phân tích mẫu bằng AAS, trước hết mẫu phải được nguyên tử hóa. Đây là sự khác nhau cơ bản nhất giữa quang phổ hấp thụ nguyên tử và quang phổ hấp thụ phân tử. Quá trình nguyên tử hóa là chuyển chất phân tích ở dạng rắn, lỏng hoặc dung dịch thành dạng khí nguyên tử tự do. Hai phương pháp phổ biến để nguyên tử hóa là nguyên tử hóa ngọn lửa và nguyên tử hóa bằng nhiệt điện.

7.9.1. Nguyên tử hóa bằng ngọn lửa

Nguyên tử hóa phổ biến và cổ điển trong AAS là ngọn lửa (hình 7.9), chủ yếu là ngọn lửa của hỗn hợp acetylene – không khí với nhiệt độ khoảng 2300 ^{0}C và ngọn lửa của khí N_2O – acetylene với nhiệt độ khoảng 2700 ^{0}C. Hỗn hợp khí N_2O-acetylene được sử dụng cho môi trường khử thích hợp để phân tích các chất có ái lực cao với oxy.

Mẫu phân tích ở dạng lỏng hoặc được hòa tan trước khi nguyên tử hóa bằng ngọn lửa. Trong nhiều trường hợp, để nâng cao độ nhạy và loại bỏ những ảnh hưởng của các nguyên tố khác, người ta sử dụng kỹ thuật tách chiết chọn lọc bằng các tác nhân hữu cơ. Dung dịch mẫu chiết được hút bằng thiết bị phun khí nén, biến đổi thành sol khí và đưa vào buồng phun ở đó mẫu được trộn với khí ngọn lửa.



Hình 7.9. *AAS được nguyên tử hóa bằng ngọn lửa*

Ở trên đầu của buồng phun là đầu đốt tạo ra ngọn lửa có chiều ngang dài (thường là 5-10 cm) và chỉ có một vài mm sâu. Các tia bức xạ đi qua ngọn lửa tại trục dài nhất của nó, và tốc độ dòng khí đốt có thể điều chỉnh để tạo nồng độ cao nhất của các nguyên tử tự do. Chiều cao đầu đốt cũng có thể được điều chỉnh, sao cho chùm bức xạ đi qua vùng

http://tieulun.hopto.org

có mật độ đám mây nguyên tử cao nhất trong ngọn lửa, để đạt đến độ nhạy cao nhất.

Các quá trình trong ngọn lửa bao gồm các giai đoạn sau đây:

- Khử solvat hóa (làm khô) – dung môi được bay hơi và còn lại các hạt mẫu có kích thước nano

- Bay hơi – các hạt chất rắn chuyển thành các phân tử khí – các hạt rắn được chuyển thành các phân tử khí

- Nguyên tử hóa – các phân tử phân ly thành các nguyên tử tự do

- Ion hóa- quá trình này phụ thuộc thế ion hóa của nguyên tử chất phân tích và năng lượng sẵn có trong ngọn lửa, các nguyên tử phải chuyển từng phần thành khí ion

Trong AAS ngọn lửa, tín hiệu ổn định phát ra trong thời gian khi mẫu bị hút vào buồng nguyên tử hóa. Kỹ thuật này sử dụng để xác định nồng độ chất phân tích trong vùng mg/L và có thể mở rộng tới khoảng vài µg/L.

7.9.2. Nguyên tử hóa nhiệt điện

AAS nhiệt điện sử dụng bộ nguyên tử hóa ống graphite (hình 7.10) có chiều dài: 20 – 25 mm và chiều rộng: 5-6 mm. Với kỹ thuật này, mẫu lỏng, rắn và khí có thể phân tích trực tiếp. Lượng mẫu đưa vào khoảng 10 – 50 µL đối với mẫu lỏng hoặc khoảng 1 mg đối với mẫu rắn.

Các giai đoạn xảy ra trong ống graphite như sau:

- Làm khô, dung môi bị bay hơi ở nhiệt độ của ống là 110^0C

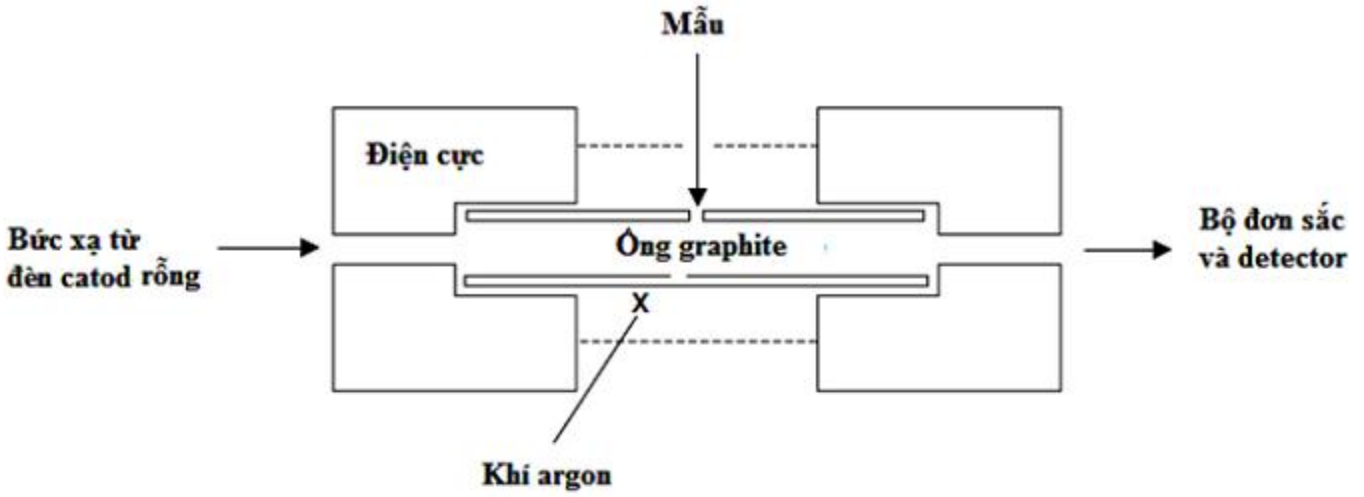
- Nhiệt phân, các thành phần chính không phân tích bị loại bỏ, Trong giai đoạn này, nhiệt độ tăng lên đến 350-1200 ^{0}C. Ở nhiệt độ này những vật liệu hữu cơ trong mẫu bị biến thành CO_2 và nước và các vật liệu hữu cơ dễ bay hơi bị hóa hơi.

- Nguyên tử hóa, nguyên tố phân tích giải phóng thành pha khí khi nhiệt độ tăng lên 2000 – 3000 ^{0}C

Tổng thời gian cho ba giai đoạn này khoảng 45-90 giây, trong đó thời gian làm khô và tro hóa mẫu chiếm nhiều nhất.

Nguyên tử hóa nhiệt điện cải thiện đáng kể về độ nhạy do giữ chất khí phân tích trong một thể tích nhỏ trong ống graphite. Nồng độ chất phân tích trong pha khí có thể lớn gấp 1000 lần so với ion hóa bằng ngọn lửa.

http://tieulun.hopto.org



Hình 7.10. *Sơ đồ hệ thống nguyên tử hóa bằng ống graphite*

Nguyên tử hóa bằng ống graphite có nhiều ưu điểm hơn so với nguyên tử hóa bằng ngọn lửa. Bảng 7.3 đưa ra những so sánh của hai phương pháp này bao gồm tính phức tạp của kỹ thuật nguyên tử hóa, giá thành và thời gian nguyên tử hóa mẫu phân tích.

Bảng 7.3. *So sánh những ưu điểm của quá trình nguyên tử hóa bằng ngọn lửa và không ngọn lửa (graphite furnace)*

Ưu điểm của chiết dung dịch/ngọn lửa AAS	**Ưu điểm của lò graphite AAS**
- Kỹ thuật đơn giản	- Độ nhạy tăng lên (µ/L)
- Giai đoạn chiết có thể được sử dụng để loại bỏ các ảnh hưởng	- Giảm thời gian phân tích; không cần phải trải qua giai đoạn chiết
- Cần nhiều thiết bị hơn	- Chỉ cần lượng mẫu nhỏ
- Thời gian làm việc của thiết bị không dài	- Giảm được những sự cố làm nhiễm bẩn mẫu

7.9.3. Phương pháp nguyên tử hóa hỗn hợp

Mốt số ít nguyên tố có thể bị nguyên tử hóa bằng phản ứng hóa học tạo ra sản phẩm bay hơi. Ví dụ các nguyên tố như As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te và Pb tạo thành các hydrua khi phản ứng với $NaBH_4$ trong axit. Một dòng khí trơ mang các hydrua bay hơi tới ngọn lửa hoặc tới một ống thạch anh nung nóng đặt trong đường dẫn quang học. Ví dụ, thủy ngân được xác định bằng phương pháp bay hơi lạnh trong đó thủy ngân bị khử thành nguyên tố với $SnCl_2$.

7.9.4. Ứng dụng của AAS

Hấp thụ nguyên tử được sử dụng rộng rãi để phân tích vết các nguyên tố trong một loạt mẫu có nền khác nhau. Ví dụ, xác định Zn trong mẫu nước thải, mẫu không khí, mẫu máu, mẫu địa chất....

http://tieulun.hopto.org

Yếu tố quan trọng nhất trong lựa chọn phương pháp nguyên tử hóa là nồng độ chất phân tích. Bởi vì để đạt được độ hấp thụ cần thiết và độ chọn lọc cao, lượng chất phân tích lấy phải nhỏ. Ví dụ ion hóa bằng ngọn lửa là phương pháp lựa chọn nếu như mẫu chứa từ 1-10 mg Zn^{2+}/L, nhưng nguyên tử hóa bằng nhiệt điện thì mẫu chỉ cần chứa từ 1-10 µg Zn^{2+}/L.

Nguồn bức xạ đối với hấp thụ nguyên tử là đèn cathod rỗng bao gồm cathod và anod bọc trong ống thủy tinh chứa đầy khí Ne hoặc Ar ở áp suất thấp. Áp một thế qua điện cực sẽ ion hóa khí này. Các ion khí mang điện tích dương va chạm với cathod mang điện tích âm, làm bật nguyên tử ra khỏi bề mặt cathod. Một số nguyên tử từ cathod ở trạng thái kích thích phát ra bức xạ đặc trưng của kim loại được sử dụng để chế tạo cathod. Bằng cách tạo hình cathod từ kim loại của chất phân tích, cho vạch phát xạ tương ứng với quang phổ hấp thụ của chất phân tích trong mẫu

7.10. QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Chất phân tích ở trạng thái kích thích có năng lượng, E_2, lớn hơn năng lượng khí ở trạng thái năng lượng thấp hơn, E_1. Khi chất phân tích trở về trạng thái năng lượng thấp hơn (được gọi là sự hồi phục) thì phát ra một năng lượng dư ΔE:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad (7.20)$$

Thời gian chất phân tích ở trạng thái kích thích được gọi là thời gian sống (life-time) rất ngắn, điển hình từ 10^{-5} đến 10^{-9} giây đối với trạng thái kích thích của điện tử và từ 10^{-15} giây đối với trạng thái dao động. Sự phục hồi trạng thái kích thích của chất phân tích, A^*, xảy ra qua một số cơ chế: (i) sự pha chạm với các chất khác trong mẫu; (ii) các phản ứng quang hóa và (iii) phát ra các photon. Giai đoạn đầu được gọi là phục hồi dao động, hoặc phục hồi không phát xạ, năng lượng dư được phát ra dưới dạng nhiệt:

$$A^* \rightarrow A + \text{nhiệt} \qquad (7.21)$$

Sự phục hồi bằng phản ứng quang hóa có thể liên quan đến sự phản ứng phân hủy:

$$A^* \rightarrow X + Y \qquad (7.22)$$

hoặc phản ứng giữa A^* và các chất khác

$$A^* + Z \rightarrow Z + Y \qquad (7.23)$$

http://tieulun.hopto.org

Trong cả hai trường hợp, năng lượng dư được sử dụng hết trong phản ứng hóa học hoặc giải phóng ra nhiệt.

Trong cơ chế thứ ba, năng lượng dư giải phóng ra photon của bức xạ điện từ:

$$A^* \rightarrow A + h\nu \tag{7.24}$$

Sự giải phóng photon sau khi kich thích nhiệt được gọi là phát xạ và hấp thụ photon được gọi là huỳnh quang. Trong huỳnh quang hóa học và huỳnh quang sinh học, kích thích là do phản ứng hóa học hoặc phản ứng sinh hóa.

Cường độ vạch phát xạ nguyên tử I_e tỷ lệ với số ngyên tử, N^* ở trạng thái kích thích:

$$I_e = kN^* \tag{7.25}$$

k là hằng số đại diện cho hiệu suất truyền qua. Nếu hệ nguyên tử ở trạng thái cân bằng thì mật độ của trạng thái kích thích i liên quan đến nồng độ của nguyên tử, N, bởi phân bố Boltzmann

$$N^* = N\left(\frac{g_i}{g_0}\right)e^{-E_i/kT} \tag{7.26}$$

g_i và g_0 là yêu tô thông kê tính cho sô mức năng lượng tương đương đối với trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản. E_i là năng lượng của trạng thái kích thích so với năng lượng của trạng thái cơ bản, E_0, k là hằng số Boltzmann ($1{,}3807.10^{-23}$ J/K) và T là nhiệt độ kelvin. Từ biểu thức trên, ta có thể thấy trạng thái kích thích với năng lượng thấp có mật độ lớn hơn và các vạch phát xạ có cường độ lớn hơn. Ngoài ra, cường độ phát xạ tăng lên với sự tăng nhiệt độ.

7.10.1. Thiết bị quang phổ phát xạ

Quang phổ phát xạ được thiết kế tương tự như quang phổ hấp thụ. Thực tế, hầu hết quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa có thể chuyển đổi thành quang phổ phát xạ bằng cách thay thế đèn cathod và kiểm soát sự khác nhau về cường độ phát xạ khi hút mẫu phân tích và mẫu trắng (blank). Các nguồn nguyên tử hóa trong phát xạ nguyên tử hiện nay được sử dụng bao gồm plasma, hồ quang (arcs), tia lửa điện (spark) và laser.

Nguyên tử hóa và kích thích

Phát xạ nguyên tử đòi hỏi công cụ để chuyển chất phân tích ở dạng rắn, lỏng hoặc dung dịch thành khí nguyên tử tự do. Hiện nay, các nguồn thông dụng để nguyên tử hóa là ngọn lửa và plasma rất thuận lợi cho các mẫu lỏng và dung dịch. Mẫu rắn cũng có thể được phân tích bằng cách hòa tan trong dung môi và sử dụng ngọn lửa hoặc plasma.

http://tieulun.hopto.org

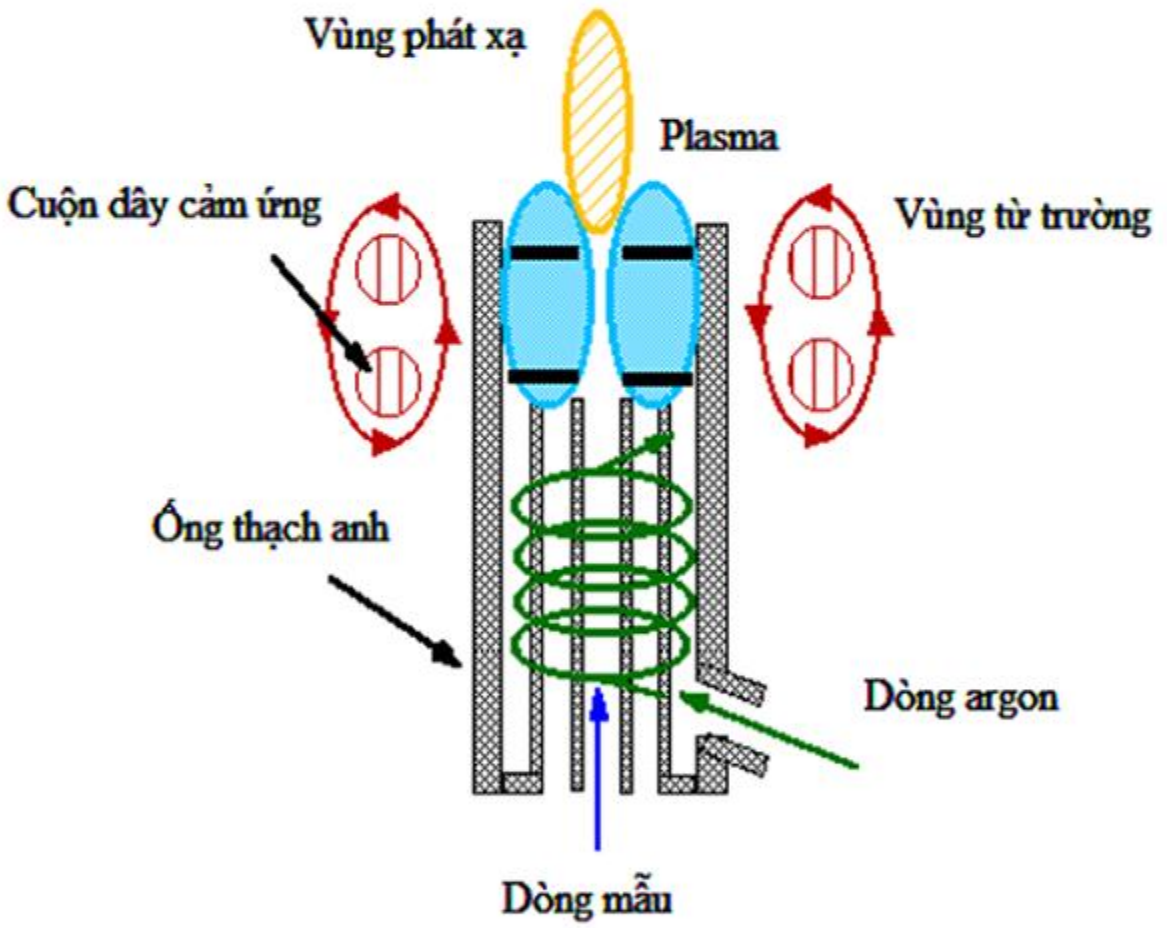
Nguồn nguyên tử hóa ngọn lửa

Sự nguyên tử hóa và kích thích trong phát xạ ngọn lửa hết sức phức tạp. Nguyên tử hóa bằng cách sử dụng buồng hóa hơi và phun được thiết kế giống như trong hấp thụ nguyên tử. Đầu đèn đốt bao gồm một khe hoặc nhiều khe hẹp. Thiết bị phát xạ cổ điển thường sử dụng đầu đốt trong đó mẫu được lấy qua ống mao quản và bơm trực tiếp vào ngọn lửa.

Nguồn plasma

Plasma là một nguồn rất nóng, ion hóa một phần chất khí và chứa nồng độ cao các cation và electron (hình 7.11)

Plasma sử dụng trong phát xạ nguyên tử được tạo thành bởi sự ion hóa dòng khí của khí argon tạo ra các ion argon và electron. Nhiệt độ cao của plasma là do nhiệt trở kháng khi các điện tử và ion argon di chuyển qua chất khí. Bởi vì plasma hoạt động ở nhiệt độ cao hơn ngọn lửa, nó có thể nguyên tử hóa chất phân tích tốt hơn và mật độ nguyên tử cao hơn ở trạng thái kích thích so với ngọn lửa.



Hình 7.11. *Nguồn Plasma*

7.10.2. Ứng dụng quang phổ phát xạ

Quang phổ phát xạ nguyên tử có thể phân tích trực tiếp vết và siêu vết chất phân tích trong mẫu. Với sự pha loãng thích hợp, phát xạ nguyên tử có thể phân tích đa lượng và vi lượng chất phân tích. Bảng 7.4 đưa ra độ nhạy xác định cho một loạt các nguyên tố bằng phát xạ nguyên tử.

http://tieulun.hopto.org

Bảng 7.4. *Giới hạn xác định đối với phát xạ nguyên tử*

Giới hạn xác định (µg/mL)		
Nguyên tố	**Phát xạ ngọn lửa**	**ICP**
Ag	2	0,2
Al	3	0,2
As	2000	2
Ca	0,1	0,0001
Cd	300	0,07
Co	5	0,1
Cr	1	0,08
Fe	10	0,09
Hg	150	1
K	0,01	30
Mg	1	0,003
Mn	1	0,01
Na	0,01	0,1
Ni	10	0,2
Pb	0,2	1
Pt	2000	0,9
Sn	100	3
Zn	1000	0,1

7.11. QUANG PHỔ DỰA TRÊN SỰ TÁN XẠ

Màu xanh của bầu trời vào ban ngày và màu đỏ của mặt trời trong buổi hoàng hôn là do sự tán xạ ánh sáng bởi các hạt bụi rất nhỏ, các phân tử nước và các loại khí trong không khí. Hiệu suất của sự tán xạ phụ thuộc vào bước sóng của nó. Bầu trời có màu xanh do ánh sáng màu tím và màu xanh bị tán xạ tới vùng có bước sóng lớn hơn của ánh sáng. Quan sát thấy mặt trời có màu đỏ trong buổi hoàng hôn bởi vì ánh sáng đỏ tán xạ ít có hiệu quả hơn, do vậy nó dễ chuyển dịch về bước sóng lớn hơn so với các bước sóng khác của ánh sáng.

http://tieulun.hopto.org

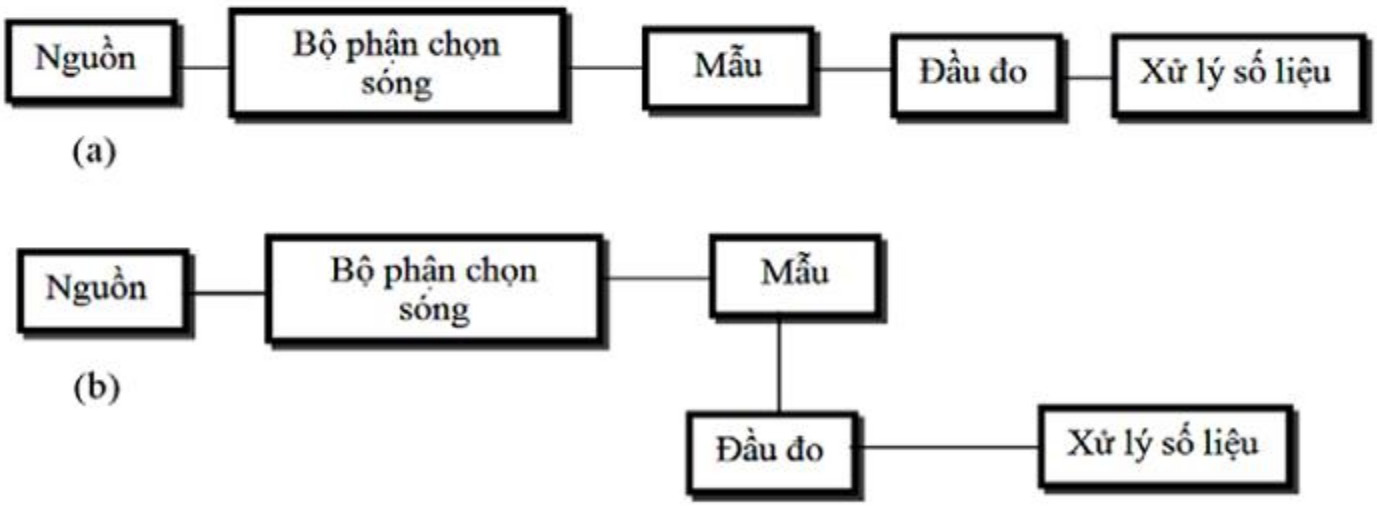
7.11.1. Nguồn gốc tán xạ

Một tia đơn năng, tập trung của bức xạ có bước sóng λ cho đi qua một môi trường chứa các hạt có đường kính lớn nhất bằng 3/4 λ. Hiện tượng tán xạ quan sát được ở tất cả các hướng. Ví dụ: bức xạ nhìn thấy ở 550 nm bị tán xạ bởi các hạt có kích thước lớn có kích thước cỡ bằng 750 nm. Với các hạt có kích thước lớn hơn, bức xạ có thể bị khúc xạ hoặc phản xạ. Hai tiêu chuẩn của tán xạ được ghi nhận là tán xạ đàn hồi là bức xạ bị hấp thụ bởi chất phân tích và phát xạ lại mà không thay đổi năng lượng bức xạ. Khi phát lại bức xạ với sự thay đổi năng lượng bức xạ được gọi là tán xạ không đàn hồi. Chúng ta chỉ quan tâm đến hiện tượng tán xạ đàn hồi.

Tán xạ đàn hồi được chia thành hai loại: Tán xạ Rayleigh hoặc tán xạ của các hạt nhỏ và tán xạ của các hạt lớn. Tán xạ Rayleigh xảy ra khi tán xạ của các phần tử có kích thước lớn nhất ít hơn 5% bước sóng của bức xạ. Cường độ của bức xạ tán xạ phân bố đối xứng và tỷ lệ với tần số đối với sự tán xạ lớn nhất của ánh sáng màu xanh so với ánh sáng màu đỏ. Đối với các hạt có kích thước lớn hơn sự phân bố của ánh sáng tán xạ tăng lên theo hướng phía trước và giảm theo hướng ngược lại.

7.11.2. Độ đục

Đo độ đục là một kỹ thuật dựa vào nguồn tới của bức xạ bị tán xạ đàn hồi bởi các hạt keo lơ lửng. Có hai phương pháp đo độ đục. (1) đầu đo đặt trên đường với tia bức xạ và đo độ giảm lực bức xạ khi qua mẫu. (2) đo nephelometry, bức xạ tán xạ được đo bởi đầu đo đặt tại góc tán xạ 90^0 so với nguồn bức xạ. Sơ đồ của thiết bị đo độ đục và đo nephelometery đưa ra trong hình 7.12a và 7.12b



Hình 7.12. *Sơ đồ khối của (a) máy đo độ đục và (b) nephelometer*

7.11.3. Xác định nồng độ bằng phương pháp đo độ đục

Trong đo độ đục, độ truyền qua T là tỷ lệ của cường độ truyền bức xạ I_T với cường độ của nguồn bức xạ trong mẫu trắng I_0.

http://tieulun.hopto.org

$$T = \frac{I_T}{I_0} \tag{7.27}$$

Mối quan hệ của độ truyền qua và nồng độ của các hạt tán xạ tuân theo định luật Lambert-Beer:

$$-\log T = kbC \tag{7.28}$$

Trong đó: C là nồng độ của hạt tán xạ trong một đơn vị thể tích (w/V), b là bước sóng và k là hằng số phụ thuộc vào một số yếu tố bao gồm kích thước và hình dáng của các hạt tán xạ, bước sóng của nguồn bức xạ.

Trong phương pháp nephelometry, mối quan hệ giữa cường độ của bức xạ tán xạ I_S và nồng độ (%w/v) của hạt tán xạ được biểu diễn bằng phương trình:

$$I_S = k_S I_0 C \tag{7.29}$$

K_S là hằng số kinh nghiệm đối với hệ và I_0 là cường độ tới của nguồn bức xạ. Giá trị của K_S được xác định từ đường cong chuẩn của dãy chất chuẩn có các nồng độ đã biết.

Đo độ đục được sử dụng rộng rãi để xác định độ trong của nước, đồ uống và thực phẩm. Ví dụ độ đục của nước được xác định bằng phương pháp nepheometry bằng các so sánh sự tán xạ của mẫu với bộ mẫu chuẩn. Chuẩn sơ cấp để đo độ đục là formazin, một hợp chất lơ lửng polymer bền. Formazin được điều chế bằng cách trộn 1g/100 ml dung dịch hydrazine sulfate, $N_2H_4.H_2SO_4$, với 10 gam/100 ml dung dịch hexamethylenetetramine tạo ra chất lơ lửng có đơn vị độ đục xác định là 4000 nephelometric (NTU). Bộ chuẩn từ 0 đến 40 NTU được điều chế từ dung dịch này. Formazin có thể được điều chế theo phản ứng minh họa trong hình 7.13:

Hình 7.13. *Sơ đồ điều chế formazin để làm dung dịch chuẩn độ đục*

http://tieulun.hopto.org

Một số cation và anion vô cơ có thể xác định bằng kết tủa ở điều kiện xác định và đo độ truyền qua hoặc sự tán xạ bức xạ từ các hạt kết tủa. Độ truyền qua hay tán xạ tỷ lệ với nồng độ của các hạt tán xạ mà các hạt kết tủa theo phản ứng tỷ lượng với nồng độ chất phân tích. Bảng 7.5 đưa ra các chất phân tích có thể được xác định theo phương pháp đo độ đục và đo độ tán xạ (nephelometry)

Bảng 7.5. *Xác định các ion vô cơ bằng phương pháp đo độ đục và đo độ phản chiếu bức xạ*

Chất phân tích	**Kết tủa**	**Kết tủa**
Ag^+	NaCl	AgCl
Ca^{2+}	$Na_2C_2O_4$	CaC_2O_4
Cl^-	$AgNO_3$	AgCl
CN^-	$AgNO_3$	AgCN
CO_3^{2-}	$BaCl_2$	$BaCO_3$
F^-	$CaCl_2$	CaF_2
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaSO_4$

CÂU HỎI LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP

7.1. Tính độ hấp thụ ở giá trị truyền qua,T = 45%

7.2. Nếu một dung dịch có T = 45% ở một số bước sóng, xác định phần trăm truyền qua T đối với cùng một dung dịch 0,20 M.

7.3. Dung dịch của hợp chất A có nồng độ $3,96.10^{-4}$ M có độ hấp thụ bằng 0,624 ở 238 nm trong một cuvet có độ dày là 1,0 cm. Dung dịch trắng (blank) chỉ chứa dung môi có độ hấp thụ là 0,029 ở cùng bước sóng trên. Xác định độ hấp thụ của chất A.

7.4. Độ hấp thụ của dung dịch chứa chất A trong cùng một dung môi và cuvet là 0,375 ở bước sóng 238 nm. Xác định nồng độ của A.

7.5. Dung dịch đậm đặc của chất A trong cùng một dung môi được pha loãng từ thể tích ban đầu là 2,0 mL tới thể tích 25,0 mL và có độ hấp thụ là 0,733. Xác định nồng độ chất A ban đầu.

7.6. Amonia có thể xác định bằng phương pháp quang phổ UV/Vis bằng phản ứng với phenol khi có mặt OCl^-. Phân hủy 4,37 mg mẫu protein để chuyển N thành amonia sau đó pha loãng đến 100 mL. Lấy 10 mL mẫu cho vào bình định mức 50 mL, thêm 5 mL phenol và 2 mL dung dịch hypochloride. Dung dịch được pha loãng bằng nước cất tới 50 mL.

http://tieulun.hopto.org

Đo độ hấp thụ ở bước sóng 625 nm trong cuvet dày 1,0 cm sau 30 phút phản ứng. Dung dịch chuẩn được điều chế bằng cách hòa tan 0,01 g muối NH_4Cl (MW = 53,49) trong 1,0 L nước. Lấy 10 mL dung dịch này cho vào bình định mức 50 mL và thêm dung dịch phenol và hypochloride tương tự như mẫu phân tích. Mẫu trắng cũng được điều chế tương tự nhưng chỉ sử dụng nước cất.

Mẫu	Độ hấp thụ ở 625 nm
Mẫu trắng	0,140
Mẫu so sánh (mẫu chuẩn)	0,308
Mẫu phân tích	0,592

a) Tính nồng độ hấp thụ molar của sản phẩm màu xanh

b) Tính phần trăm trọng lượng của N trong protein

7.7. Khi xây dựng đường chuẩn để phân tích P bằng hấp thụ nguyên tử, kết quả đo được đưa ra trong bảng sau đây:

ppm P	Độ hấp thụ
2130	0,048
4260	0,110
6400	0,173
8530	0,230

Để xác định độ sạch của Na_2HPO_4, hòa tan 2,469 g mẫu và pha loãng đến 100 mL trong bình định mức. Kết quả đo độ hấp thụ của mẫu phân tích là 0,135. Tính độ sạch của Na_2HPO_4.

7.8. Trong phương pháp đo màu DPD để xác định clo dư có hàm lượng là ppm Cl_2, lực oxy hóa của clo tự do đổi màu amine N.N-diethyl-*p*-phenyldiamine không màu thành chất nhuộm có màu hấp thụ mạnh ở vùng có bước sóng từ 440 – 580 nm. Tập hợp số liệu đo mẫu chuẩn như sau:

ppm Cl_2	Độ hấp thụ
0	0,00
0,50	0,270
1,00	0,543
1,50	0,813
2,00	1,84

http://tieulun.hopto.org

Mẫu được lấy từ nước cấp để phân tích clo tự do cho độ hấp thụ là 0,113. Xác định clo dư trong mẫu theo ppm.

7.9. Nồng độ SO_2 trong mẫu không khí được xác định bằng phương pháp *p-rosaniline*. SO_2 được thu trong 10,0 mL dung dịch $HgCl_4^{2-}$, để tạo thành $Hg(SO_3)_2^{2-}$ bằng cách hút không khí qua dung dịch trong thời gian 75 phút ở tốc độ 1,6 L/phút. Sau khí *p-rosaniline* và formaldehyde, dung dịch màu được pha loãng thành 25 mL trong bình định mức. Độ hấp thụ được đo ở 569 nm trong cuvet 1 cm cho giá trị 0,485. Mẫu chuẩn được điều chế bằng cách thay 1,0 mL dung dịch chuẩn chứa 15,00 ppm SO_2 cho mẫu không khí. Độ hấp thụ của dung dịch chuẩn đo được là 0,181. Tính nồng độ SO_2 trong không khí theo ppm. Tỷ khối của không khí là 1,18 g/L.

7.10. Độ chính xác của quang phổ có thể xác định bằng cách chuẩn bị dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 60,06 ppm trong dung dịch H_2SO_4 0,050 M và đo độ hấp thụ của nó ở bước sóng 350 nm sử dụng cuvet có độ dày 1,0 cm. Độ hấp thụ sẽ bằng 0,640. Xác định độ hấp thụ molar của $K_2Cr_2O_7$ ở bước sóng này.

http://tieulun.hopto.org

http://tieulun.hopto.org

Chương 8
TÁCH PHÂN TÍCH CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

Mục tiêu chương 8

- *Hiểu rõ được cơ sở và các quá trình phân tách bằng phương pháp sắc ký*
- *Nắm được nguyên lý cơ bản của phương pháp phân tích sắc ký ion để xác định các anion vô cơ*
- *Trình bày được nguyên lý cơ bản của sắc ký lỏng cao áp, sắc ký khí và sự áp dụng các phương pháp này trong phân tích môi trường*

8.1. GIỚI THIỆU

Trong nhiều trường hợp, mẫu phân tích có nền phức tạp không phù hợp với phương pháp phân tích cho một chỉ tiêu nào đó ta cần phải loại bỏ thành phần phức tạp không mong muốn để làm tăng độ nhạy của phương pháp. Có nhiều phương pháp tách chất phân tích khỏi nền mẫu phân tích đã được thực hiện như phương pháp chiết lỏng - lỏng, phương pháp sắc ký. Ngày nay, tách phân tích bằng phương pháp sắc ký đóng một vai trò quan trọng trong phân tích môi trường

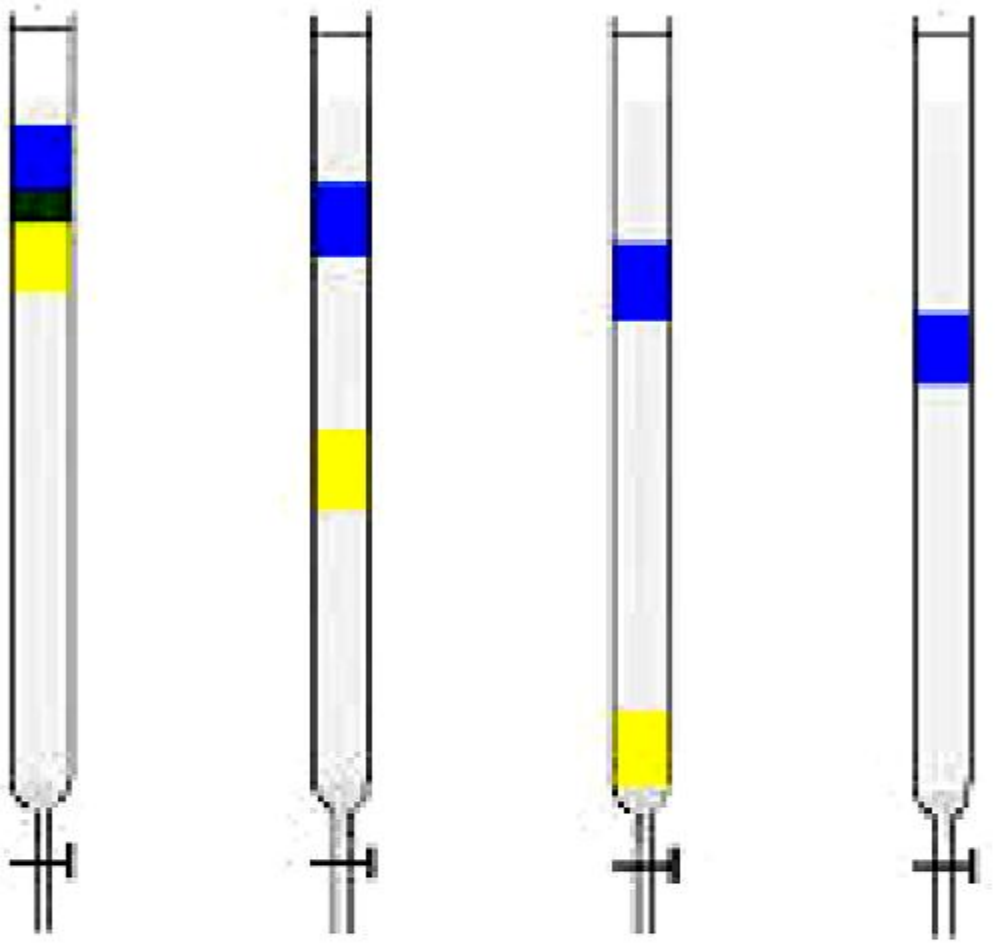
Tách phân tích bằng phương pháp sắc ký có thể phân thành ba cách: bằng trạng thái vật lý của pha động và pha tĩnh; bằng phương pháp tiếp xúc giữa pha động và pha tĩnh; hoặc bằng cơ chế hóa học hoặc cơ chế vật lý liên quan đến quá trình tách các thành phần của mẫu. Pha động thường là chất lỏng hoặc chất khí và pha tĩnh là chất rắn hoặc lớp màng mỏng phủ trên bề mặt chất rắn. Các kỹ thuật sắc ký thường được đặt tên bằng kiểu của pha động, tiếp theo là kiểu của pha tĩnh. Ví dụ, sắc ký lỏng-khí, pha động là chất khí và pha tĩnh là chất lỏng. Nếu chỉ có một pha động được nhận biết thì gọi đúng tên của pha đó, ví dụ sắc ký khí, pha khí là pha động.

8.2. ĐẠI CƯƠNG LÝ THUYẾT SẮC KÝ CỘT

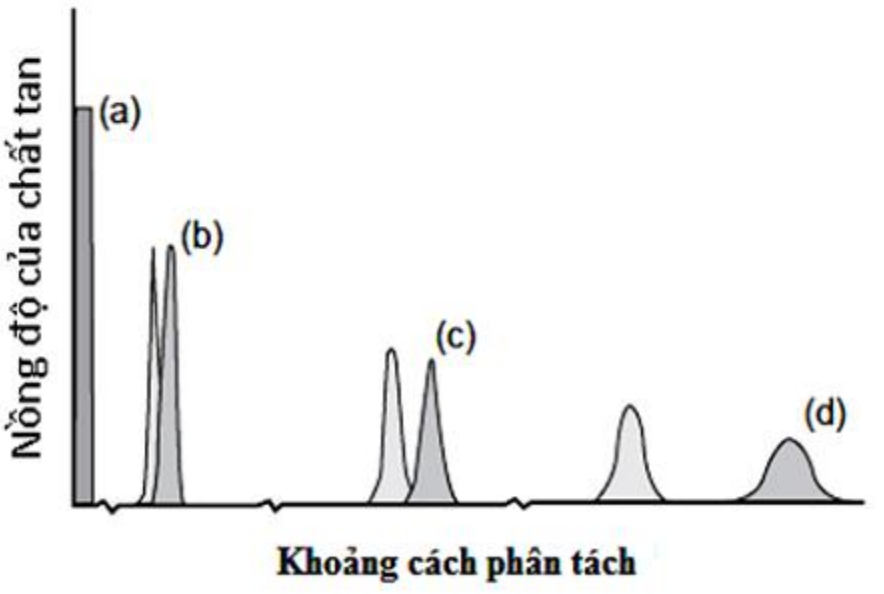
Sắc ký cột là ví dụ đơn giản nhất để minh họa sự tiếp xúc của pha tĩnh và pha động trong quá trình tách. Hình 8.1 minh họa các cột sắc ký

http://tieulun.hopto.org

chứa pha tĩnh. Mẫu được đưa vào trên đầu cột và di chuyển xuống phía dưới, các chất tan bắt đầu tách ra khỏi nhau. Nếu như cường độ tương tác của mỗi chất tan với pha tĩnh khác nhau, các chất tan sẽ tách thành những giải riêng biệt (hình 8.2). Quá trình tách được ghi nhận bằng các đầu dò (detector) thích hợp đặt ở dưới cuối cột. Đồ thị của tín hiệu detector và thời gian hoặc thể tích nước rửa của pha động được gọi là sắc ký đồ (hình 8.3). Sắc ký đồ cho biết những đỉnh của mỗi chất tan đã phân tách.

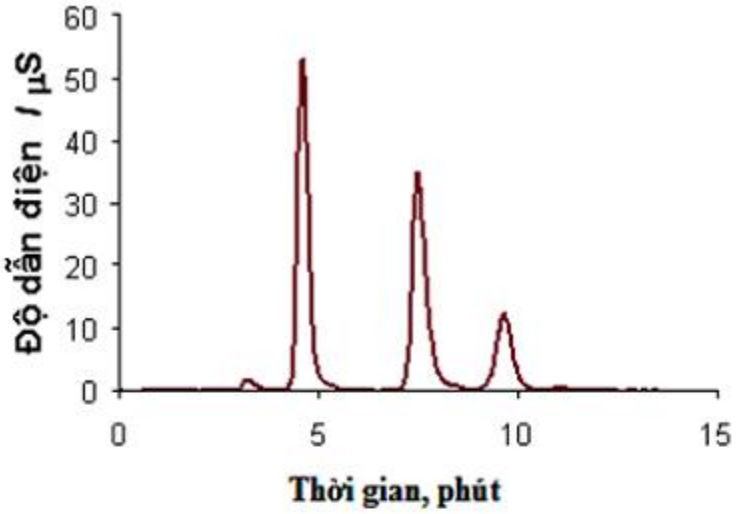


Hình 8.1. Cột sắc ký



Hình 8.2. Sự phân tách sắc ký của hai thành phần

http://tieulun.hopto.org

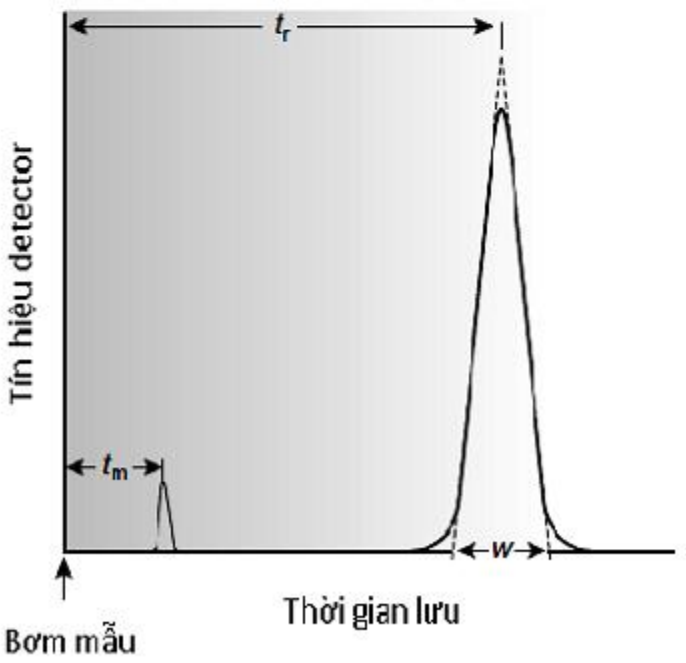


Hình 8.3. *Sắc ký đồ*

Các píc sắc ký được đặc trưng bởi thời gian lưu, t_r, là thời gian trôi qua từ lúc đưa chất tan tới đỉnh cực đại. Thời gian lưu cũng có thể được đo một cách trực tiếp theo thể tích của pha động tách rửa giữa lúc đưa chất tan vào cột và xuất hiện đỉnh cực đại. Trong trường hợp này thời gian lưu được gọi là thời gian lưu thể tích, V_r. Chia thời gian lưu thể tích cho lưu lượng của pha động, u, cho thời gian lưu, t_r.

Tham số quan trọng trong sắc ký là độ rộng của đỉnh ở đường cơ sở, w, hình 8.4 minh họa độ rộng đường cơ sở được đo theo đơn vị thời gian hoặc thể tích phụ thuộc vào thời gian lưu hoặc thể tích lưu được quan tâm.

Ngoài đỉnh của chất tan, trong hình 8.4 còn quan sát được một đỉnh nhỏ được tách ra sau khi mẫu được bơm vào pha động. Sự xuất hiện của đỉnh này là do các chất tan di chuyển qua cột có cùng tốc độ với pha động. Vì chất tan này không tương tác với pha tĩnh nên được xem là những chất tan không giữ lại trên cột. Thời gian hoặc thể tích của pha động đòi hỏi để rửa chất tan không tương tác với pha tĩnh được gọi là thời gian trống của cột, t_m, hoặc thể tích trống.



Hình 8.4. *Sự phụ thuộc của t_r và tín hiệu ghi được của detector*

http://tieulun.hopto.org

Độ phân giải của sắc ký

Mục đích của sắc ký là phân tách mẫu thành một loạt các píc sắc ký đại diện cho các thành phần riêng biệt của mẫu phân tích. Độ phân giải của các píc là phép đo định lượng mức độ tách giữa các píc sắc ký của chất A và chất B và được xác định bởi công thức:

$$R = \frac{t_r, B - t_r, A}{0{,}5(wB + wA)} = \frac{2\Delta t_r}{wB + wA} \qquad (8.1)$$

Ví dụ 8.1

Trong phân tích sắc ký tinh dầu chanh, đỉnh của limonene có thời gian lưu là 8,36 phút với độ rộng cơ sở là 0,96 phút. γ-Terpinene rửa lúc 9,54 phút, với độ rộng cơ sở là 0,64 phút. Xác định độ phân giải của hai đỉnh.

Giải

Áp dụng công thức (8.1)

Ta có:

$$R = \frac{2\Delta t_r}{wB + wA} = \frac{2(9{,}54 - 8{,}36)}{0{,}64 + 0{,}96} = 1{,}48$$

Từ phương trình 8.1, độ phân giải có thể được cải thiện bằng cách tăng Δt_r hoặc giảm w_A hoặc w_B. Ta có thể tăng Δt_r bằng cách nâng cao sự tương tác của chất tan với cột hoặc bằng tăng độ chọn lọc cho mỗi chất tan. Độ rộng của píc được quyết định bởi các ảnh hưởng động học kết hợp với sự di chuyển của chất tan ở bên trong và giữa pha động và pha tĩnh. Ảnh hưởng này được xác nhận bởi một số yếu tố khác có vai trò chính đến hiệu suất tách của cột.

8.3. SẮC KÝ ION

Sắc ký ion (IC) là một kỹ thuật phân tích để tách và xác định các ion trong nước và nước thải công nghiệp. IC là một phương pháp sắc ký lỏng, trong đó một chất lỏng thấm qua pha tĩnh rắn xốp và rửa các chất hoà tan theo dòng chảy qua detector. Pha tĩnh bao gồm hạt rắn có kích thước đồng đều có đường kính nhỏ (5-10 mm), nhồi trong một cột hình trụ. Cột được chế tạo bằng chất liệu cứng (như thép không rỉ hoặc nhựa) có chiều dài 5-30 cm và đường kính khoảng 4-9 mm. Một máy bơm áp lực cao được trang bị để nén pha động qua cột với lưu lượng điển hình là 1-2 ml/phút. Các mẫu được đưa vào cột bằng thiết bị phun tự động hoặc bằng tay. Detector thường chứa một thể tích nhỏ chứa pha động mang các thành phần mẫu.

http://tieulun.hopto.org

Trong hoạt động của sắc ký ion, các thành phần của pha động sẽ tương tác với pha tĩnh. Quá trình phân tách có thể đạt được bằng cách kiểm soát các tương tác của chúng. Sắc ký ion có thể xác định được hầu hết các anion vô cơ như Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}... và cation vô cơ bao gồm kim loại kiềm, kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp và các ion đất hiếm, các axit hữu cơ, baz hữu cơ và các ion của hợp chất cơ kim.

8.3.1. Nguyên tắc của tách sắc ký ion

Cơ chế tương tác của chất tan với pha tĩnh xác định sự phân loại của các loại sắc ký. Trong sắc ký ion, cơ sở của sự tương tác là ion. Pha tĩnh tích điện là do mang các anion hoặc cation, chúng được trung hòa bởi các ion cùng loại mang điện tích trái dấu tương ứng. Các ion này có thể được trao đổi bằng các ion khác từ pha động hoặc từ dung dịch mẫu, do vậy nó có tên là sắc ký trao đổi ion. Phản ứng trao đổi ion xảy ra như sau:

$$M\text{-}C^- + A^- \rightarrow M\text{-}A^- + C^- \qquad (8.2)$$

Trung hòa điện tích của dung dịch phải được duy trì trong quá trình trao đổi ion, do vậy, sự trao đổi là tỷ lượng sao cho anion A^- thay thế ion cùng loại C^-. Các cation cũng trao đổi tương tự khi đó bề mặt của pha tĩnh mang điện tích dương.

8.3.2. Các loại pha tĩnh

Chất trao đổi ion được đặc trưng bởi bản chất của chất nền sử dụng được xem là một chất mang và bản chất của các nhóm chức ion trên bề mặt của nó. Bảng 8.1 đưa ra các loại nhóm chức thường được sử dụng trong sắc ký ion.

Bảng 8.1. *Các chất trao đổi cation và anion*

Chất trao đổi cation	Chất trao đổi anion
Axit sulfonic $-SO_3^-H^+$	Amin bậc bốn – $N(CH_3)_3^+ OH^-$
Axit carboncylic – $COO^- H^+$	Amin bậc bốn – $NH(CH_3)_2 (EtOH)^+ OH^-$
Axit phosphonic $PO_3^- H^+$	Amin bậc ba $-NH(CH_3)_2^+ OH^-$
Phenolic $-O^-H^+$	Amin bậc hai $-NH_2(CH_3)_2^+ OH^-$
Arsonic $-HAsO_3^- H^+$	Amin sơ cấp – $NH_3^+ OH^-$
Selenoic – $SeO_3^- H^+$	

Các nhóm chức của chất trao đổi ion có khả năng trao đổi khi chúng được ion hóa và được phân biệt là nhóm chức axit mạnh hoặc nhóm chức axit yếu. Nhóm chức axit mạnh bị ion hóa trong tất cả các vùng pH, ngược lại nhóm chức axit yếu bị ion hóa chỉ trong vùng pH

http://tieulun.hopto.org

nhất định. Như trong bảng 8.1, chất trao đổi axit sulfonic là loại axit mạnh trong khi đó các chất trao đổi cation còn lại là axit yếu. Các nhóm chức axit yếu đòi hỏi sử dụng pH cao hơn pK_a của nó.

Tương tự, chất trao đổi anion được phân loại là chất trao đổi baz mạnh hoặc baz yếu. Các nhóm chức của amin bậc bốn tạo thành chất trao đổi anion mạnh, trong khi các amin khác tạo thành chất trao đổi baz yếu. Chất trao đổi anion baz mạnh sẽ tích điện dương trong toàn bộ vùng pH, do vậy sẽ có khả năng đóng vai trò là chất trao đổi anion, ngược lại đối với chất trao đổi anion yếu cần pH đủ thấp để protonat nhóm amin thành nhóm $–NH_3^+$. Hầu hết trong tách sắc ký ion, người ta thường sử dụng silica hoặc chất trao đổi ion trùng hợp hoạt động như chất trao đổi anion mạnh (strong anion-exchanger –(SAX) hoặc chất trao đổi cation mạnh (strong cation exchanger – SCX). Các loại chất mang được sử dụng để hỗ trợ cho pha tĩnh trong sắc ký ion có thể được chia thành ba loại bao gồm silica, polyme hữu cơ tổng hợp và oxit ngậm nước.

Có hai nhóm riêng biệt của vật liệu silica. Một nhóm là các hạt silica được nhóm chức hóa trực tiếp bằng liên kết hóa học. Nhóm thứ hai là bọc các hạt silica bằng polymer, trong đó các hạt silica được phủ một lớp polymer, như polystyrene, silicone hoặc fluorocarbon, sau đó được chức hóa lớp hữu cơ. Ưu điểm chính của lớp bọc polymer là làm cho quá trình khuếch tán của chất tan nhanh hơn dẫn đến sự truyền khối tốt hơn giữa pha động và pha tĩnh. Cải thiện sự truyền khối dẫn đến hiệu quả tốt hơn trong phân tách.

Chất mang là các polymer dùng cho sắc ký trao đổi ion được gọi là nhựa và được sử dụng rộng rãi nhất của trao đổi ion. Các loại nhựa được sản xuất bằng cách tổng hợp một loại polymer có tính chất vật lý và hóa học thích hợp, sau đó tiếp tục phản ứng để đưa các nhóm chức ion lên bề mặt. Hầu hết các loại nhựa trao đổi ion được điều chế bằng cách đồng trùng hợp styrene và divinylbenzen (PS-DVB), hoặc copolyme của divinylbenzen và acrylic hoặc axit metacrylic (PMMA).

Một số oxit của các nguyên tố như nhôm, silica và zirconia có thể hoạt động như chất trao đổi ion vì trong các nút của mạng cấu trúc của chúng chứa các ion linh động dễ dàng trao đổi với các ion cùng điện tích trong dung dịch. Các oxit kim loại có thể hoạt động như chất trao đổi cation hoặc anion.

Tách các anion vô cơ trong mẫu phân tích có thể đạt được bằng cách sử dụng cột trao đổi ion (có chiều dài từ 10 – 25 cm và đường kính từ 3 – 4,6 mm), nhựa trao đổi ion dựa trên cơ sở của nhựa polystyrene-divinylbenzene hoặc các polymer hữu cơ, với dung dịch rửa chứa NaOH

http://tieulun.hopto.org

hoặc dung dịch đệm $Na_2CO_3/NaHCO_3$. Các anion trong dung dịch được xác định bởi sự thay đổi độ dẫn điện của dung dịch rửa khi đi qua detector. Để đạt được độ nhạy cực đại, trước khi cho qua detector, tất cả các ion của dung dịch đệm phải loại bỏ khỏi dung dịch rửa vì chúng có thể đóng góp vào độ dẫn điện nền. Ion natri trong dung dịch được thay thế bằng ion hydro. Ion hydroxit phản ứng với nước. Carbonat và hydrocarbonat phản ứng để tạo thành CO_2, những chất tạo thành có độ dẫn điện trong dung dịch rất nhỏ.

Phản ứng của nước rửa hydroxit:

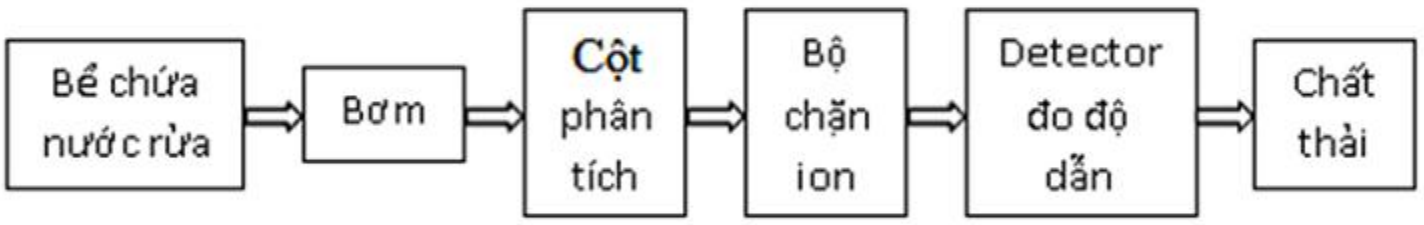
$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \qquad (8.3)$$

Nước rửa carbonat/hydrocarbonat:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad (8.4)$$

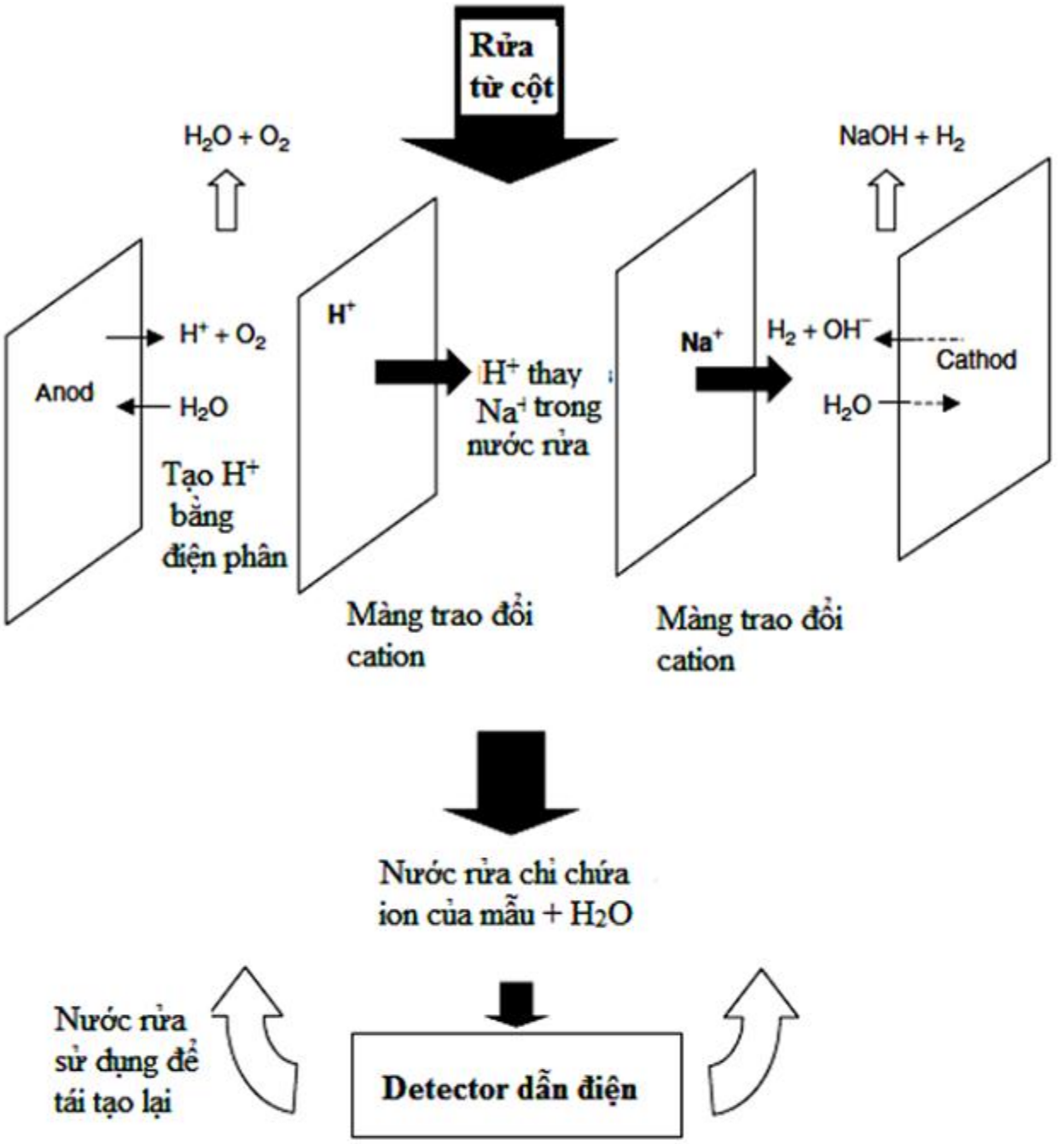
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad (8.5)$$

Sơ đồ sắc ký ion điển hình được mô tả trong hình 8.5. Hệ thống sắc ký chặn ion liên tục được trình bày trong hình 8.6. Theo sơ đồ trong hình 8.6, nước rửa đi qua giữa hai màng trao đổi ion, đi qua detector và được tuần hoàn lại ở phía ngoài màng. Các ion H^+ cần để thay thế các ion Na^+ trong nước rửa mới được tạo ra bằng điện phân dung dịch rửa tuần hoàn, ion H^+ được sinh ra ở catod.



Hình 8.5. *Các bộ phận chủ yếu của hệ sắc ký ion*

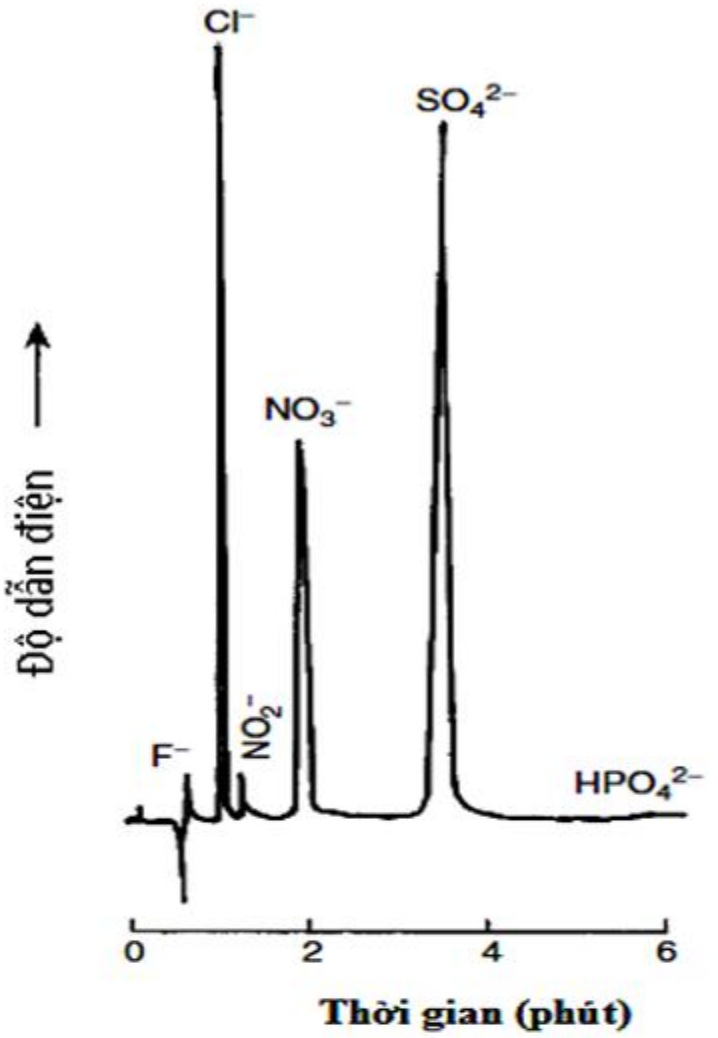
http://tieulun.hopto.org



Hình 8.6. *Sơ đồ hệ thống sắc ký ion chặn rửa liên tục*

Sắc ký đồ ion là đồ thị biểu diễn sự đáp ứng của độ dẫn điện và nồng độ (hình 8.7). Phân tích định lượng các anion được tiến hành bằng phương pháp so sánh diện tích đỉnh biểu diễn nồng độ của anion cần phân tích và của nồng độ đã biết của chính anion đó. Đối với các ion được quan tâm trong môi trường nước có nồng độ cỡ mg/L, thì cần phải pha loãng trước khi bơm mẫu vào hệ để phân tích. Ngoài ra, mẫu cần phải lọc trước khi bơm vào cột để loại bỏ chất rắn lơ lửng, tránh gây tắc cột.

http://tieulun.hopto.org



Hình 8.7. *Sắc ký đồ của các anion trong nước tự nhiên*

8.4. SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP

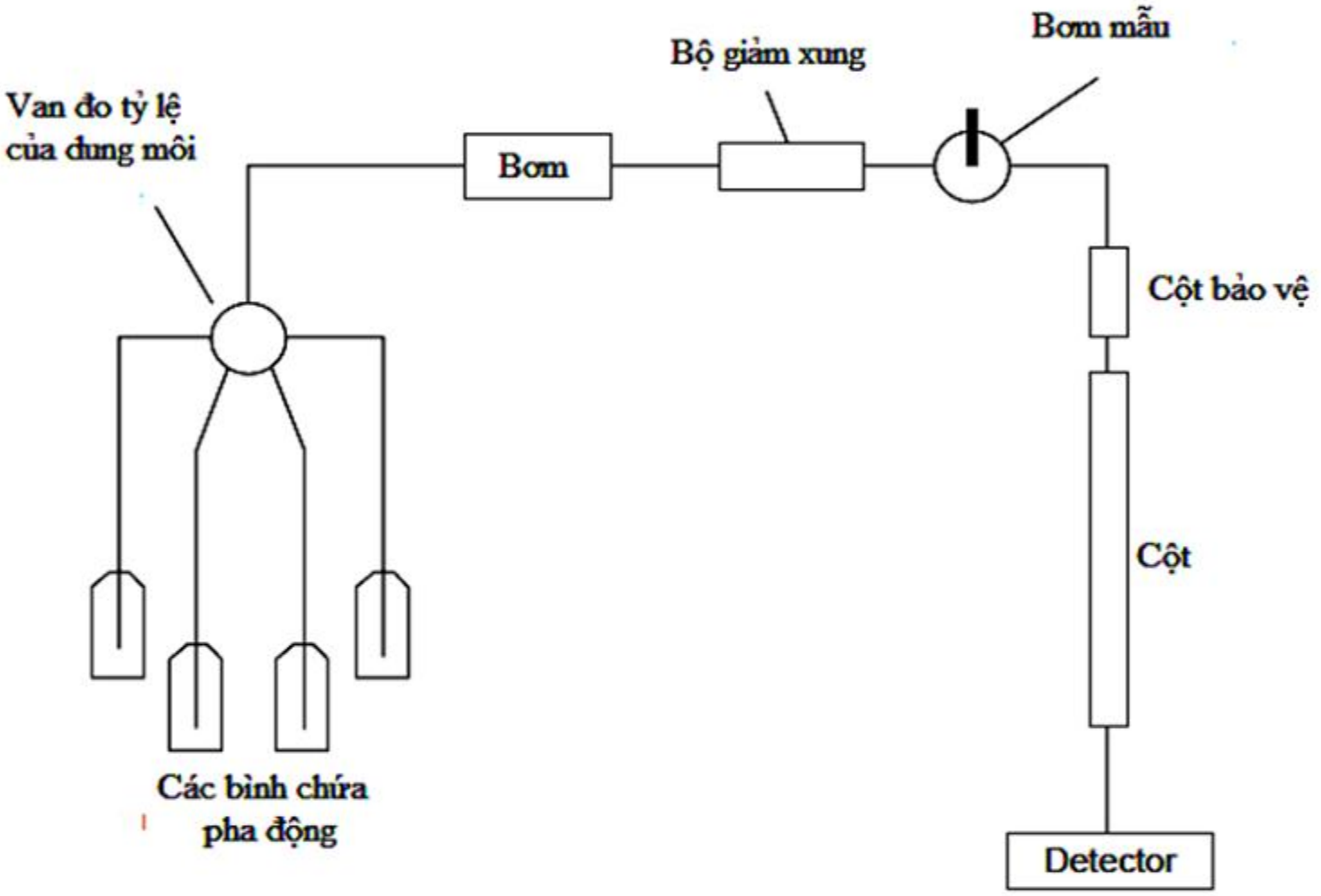
Sắc ký lỏng cao áp (HPLC) là một kỹ thuật tách sắc ký sử dụng trong phân tích được sử dụng để tách và định lượng các thành phần trong hỗn hợp. HPLC sử dụng thiết bị nén áp suất để đưa dung môi có chứa các hỗn hợp của mẫu phân tích qua cột chứa chất hấp phụ rắn. Khi di chuyển qua cột, các thành phần của mẫu tương tác với vật liệu hấp phụ khác nhau làm thay đôi lưu lượng qua cột, điều này dẫn đến sự phân tách các thành phần khi dung dịch mẫu đi ra khỏi cột. HPLC đã được sử dụng để phân tích vết các hợp chất hữu cơ, ví dụ trong y tế để phát hiện nồng độ vitamin D trong huyết thanh; trong hình sự để phát hiện các loại thuốc kích thích trong nước tiểu; trong môi trường để phân tích vết các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc trừ sâu, dioxin...

HPLC được phân biệt với sắc ký thông thường (là sắc ký "áp suất thấp") là hoạt động ở áp suất cao (50-350 bar). Sắc ký lỏng "áp suất thấp" thường dựa vào trọng lực để dung dịch phân tích di chuyển qua cột. Đối với HPLC, thể tích của mẫu phân tích rất nhỏ nên kích thước cột rất nhỏ, điển hình là cột có đường kính từ 2,1-4,6 mm, và có chiều dài từ 30-250 mm. Ngoài ra, cột HPLC được nhồi các hạt chất hấp thụ có kích thước

http://tieulun.hopto.org

nhỏ hơn 2-50 micromet. Điều này cho phép HPLC có hiệu suất tách cao hơn sắc ký lỏng thông thường.

Trong HPLC, mẫu lỏng hoặc mẫu rắn được hòa tan trong một dung môi thích hợp làm chất mang cho đi qua cột sắc ký và được gọi là pha động. Quá trình tách được xác định bởi sự tương tác của pha tĩnh/chất tan bao gồm các quá trình hấp phụ, phân chia lỏng-lỏng, trao đổi ion và tương tác của pha động/chất tan. Sơ đồ thiết bị của HPLC được minh họa trong hình 8.8.



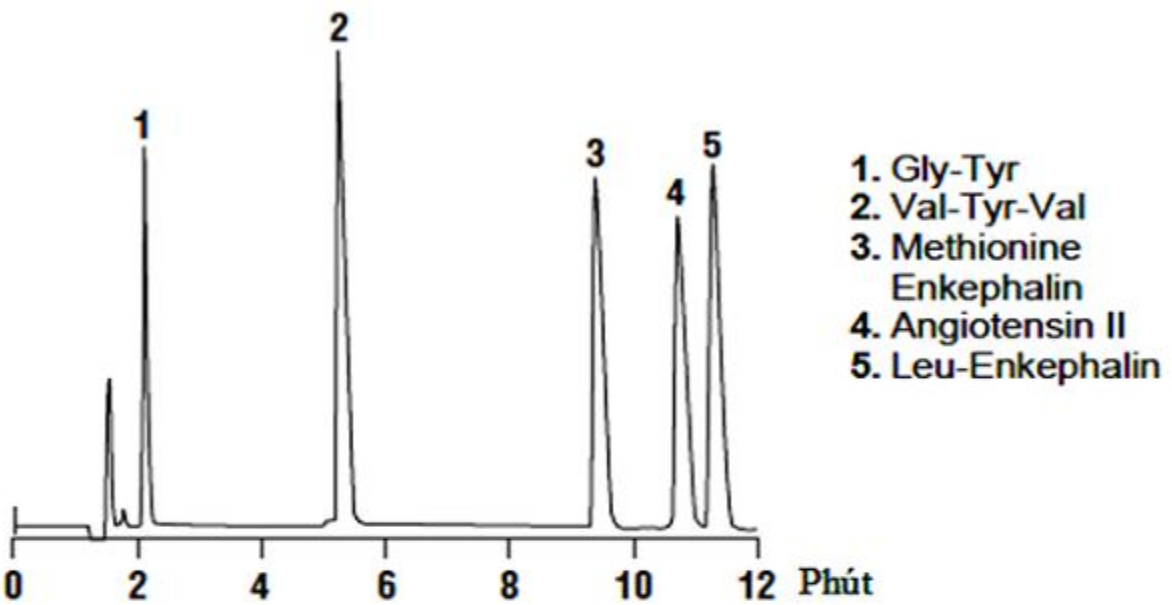
Hình 8.8. *Sơ đồ HPLC*

HPLC bao gồm bình chứa pha động, máy bơm, bộ tiêm mẫu và đầu dò. Bộ phận tiêm mẫu đưa hỗn hợp mẫu vào dòng pha động và đưa vào cột. Máy bơm cung cấp áp suất để tạo ra lưu lượng mong muốn và thành phần pha động qua cột. Đầu dò ghi nhận tín hiệu tỷ lệ thuận với số lượng thành phần mẫu được phân tách trên cột cho phép phân tích định lượng các thành phần mẫu. Một bộ vi xử lý kỹ thuật số và phần mềm được cung cấp để điều khiển thiết bị HPLC và phân tích dữ liệu. Trong một số thiết bị HPLC, người ta lắp đặt kết hợp máy bơm để nén và phun dung môi theo một tỷ lệ biến đổi theo thời gian, tạo ra một một sự chênh lệch (gradient) thành phần của mẫu trong giai đoạn di chuyển của pha động. Các detector ghi tín hiệu trong HPLC được sử dụng có thể là detector UV/Vis, detector màng photodiode (PDA) hoặc detecor khối phổ.

http://tieulun.hopto.org

Áp dụng sắc ký lỏng cao áp

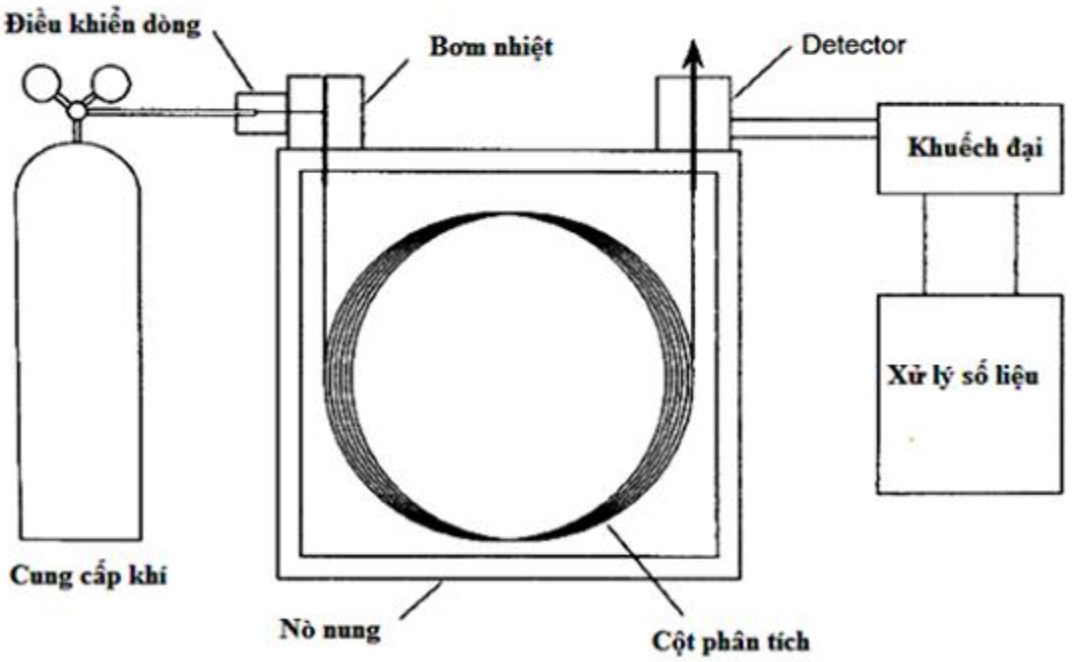
HPLC được sử dụng để phân tích định tính và định lượng vết các hợp chất hữu cơ độ hại trong các đối tượng môi trường. Ví dụ, phân tích thuốc trừ sâu trong đất và nước. Hình 8.9 đưa ra sắc ký đồ HPLC của thuốc trừ sâu.



Hình 8.9. *Sắc ký đồ HCLP của thuốc trừ sâu*

8.5. SẮC KÝ KHÍ

Tách sắc ký của hỗn hợp xảy ra bởi sự phân chia khác nhau của các cấu tử giữa pha tĩnh và pha động. Trong sắc ký khí-lỏng, pha động là một chất khí và pha tĩnh là chất lỏng hấp thụ hoặc liên kết hóa học trên chất rắn. Các bộ phận chính của sắc ký khí được trình bày trong hình 8.10.



Hình 8.10. *Những bộ phận chủ yếu của sắc ký khí*

http://tieulun.hopto.org

Bảng 8.2. *Các loại detector sử dụng trong sắc ký khí*

Detector	Áp dụng
Detector ion hóa ngọn lửa	Nhạy đối với các hợp chất hữu cơ
Detector bắt electron	Độ nhạy cao, detector đặc thù cho các nguyên tử có ái lực electron cao như Cl. Sử dụng để phân tích thuốc trừ sâu và các dung môi clo hóa
Detector dẫn điện	Độ nhạy cao, sử dụng để phân tích các halogen, nitrogen, lưu huỳnh, phân tích thuốc trừ sâu và trihalomethane
Detector nhiệt	Phân tích các hợp chất hữu cơ chứa nitơ và phospho, phân tích thuốc trừ sâu
Detector quang - ngọn lửa	Phân tích các hợp chất hữu cơ chứa nitơ và phospho, phân tích thuốc trừ sâu
Detector quang - ion hóa	Phân tích các hợp chất hữu cơ chứa nitơ và phospho, phân tích thuốc trừ sâu
Detector khối phổ	Độ nhạy cao, chọn lọc cho tất cả các hợp chất hữu cơ. Có thể sử dụng để nhận diện đỉnh.

Sắc ký khí có ưu điểm vượt trội so với các kỹ thuật sắc ký khác bởi sự kết hợp hiệu suất tách và độ nhạy cao của đầu dò (detector). Ngày nay, sắc ký khí được ghép với khối phổ kế (GC-MS) có thể cho phép nâng cao độ nhạy và nhận biết các thành phần phân tích thông qua các đỉnh trong phổ sắc ký. Các detector thường sử dụng trong phân tích vết chất ô nhiễm của các mẫu môi trường được đưa ra trong bảng 8.2.

8.5.1. Cột và các pha tĩnh

Các loại cột trong sắc ký khí rất khác nhau. Khi chọn cột để áp dụng thực tế cần phải xem xét các pha tĩnh và kích thước của cột. Kích thước cột không những ảnh hưởng đến hiệu suất tách mà còn phải tương thích với detector, phương pháp nạp mẫu và kiểu của mẫu phân tích. Các loại cột có sẵn có thể chia thành các nhóm theo độ giảm hiệu suất tách:

- Các cột mao quản lỗ hẹp

Kích thước điển hình: dài 30 – 60 m; đường kính 0,2 mm; lưu lượng 0,4 mL/phút.

- Các cột mao quản lỗ rộng

Kích thước điển hình: dài 15 – 30 m; đường kính 0,53 mm; lưu lượng 2,5 mL/phút.

http://tieulun.hopto.org

- Cột nhồi

Kích thước điển hình: dài 2 m; đường kính 2 mm; lưu lượng 20

Hầu hết phương pháp phân tích sắc ký khí trong phân tích nước thường sử dụng các loại cột thứ nhất và thứ hai, nhưng đôi khi các loại cột nhồi vẫn được áp dụng là do các quy trình phân tích đã được thiết lập lâu dài. Các cột lỗ hẹp cho độ nhạy xác định lớn nhất và được sử dụng để phân tích gần với giới hạn xác định. Tuy nhiên, việc bơm mẫu vào cột lỗ hẹp cần phải có những dụng cụ đặc biệt.

Các loại cột lỗ rộng có dung dịch mẫu lớn hơn và có thể bơm mẫu trực tiếp bằng xy lanh thông thường. Dung tích mẫu lớn hơn có thể cần nếu detector có độ nhạy thấp được sử dụng. Cột lỗ rộng ít bị ảnh hưởng bởi sự nhiễm bẩn từ các thành phần hữu cơ không bay hơi có trong mẫu phân tích và thích hợp cho mẫu bị ô nhiễm nặng như các mẫu nước thải.

Nhiều hợp chất hữu cơ trong môi trường có trọng lượng phân tử cao và có độ bay hơi thấp. Để phân tích các hợp chất này, nhiệt độ nung nóng cao là cần thiết và sử dụng polymer của silicon làm pha tĩnh là phù hợp. Các cột poly(ethylene glycol) cũng được sử dụng khá phổ biến. Trong sắc ký khí, hiệu suất tách tốt nhất đạt được khi pha tĩnh có độ phân cực tương tự độ phân cực của chất phân tích. Dầu mỏ được tách trên cột không phân cực (dimethylsilicone), thuốc trừ sâu và dung môi clo hóa thường được tách trên cột phân cực trung bình (diphenyl/dimethyl silicone), ngược lại 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin có thể tách từ các isomer của nó bằng cột có độ phân cực cao (cyanopropyl silicone).

Pha tĩnh có thể hấp phụ hoặc liên kết hóa học trên thành cột. Để phân tích gần với giới hạn xác định và ở nhiệt độ cao, hiện tượng này có thể trở thành yếu tố ảnh hưởng có ý nghĩa. Sử dụng cột tải trọng thấp, hoặc các pha liên kết hóa học sẽ giảm hiệu ứng này. Khi tải trọng của cột cao có thể áp dụng nhưng phải ở nhiệt độ thấp để phân tích các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi

8.5.2. Ứng dụng sắc ký khí

Một trong những ứng dụng quan trọng của sắc ký khí trong phân tích môi trường là phân tích các hợp chất ô nhiễm hữu cơ trong không khí, trong nước và nước thải. Phân tích các hợp chất hữu cơ bay hơi trong nước uống. Ví dụ, phân tích DDT trong môi trường đất, môi trường không khí là một ứng dụng quan trọng của phân tích sắc ký khí. DDT là thuốc bảo vệ thực vật được tổng hợp đầu tiên và đã được sử dụng rộng rãi. Nhưng DDT là hợp chất độc hại đối với con người và môi trường, ngày nay DDT đã bị cấm ở nhiều nước trên thế giới, đặc biệt là ở châu Âu. Trong hầu hết các sản phẩm thương mại, thuốc bảo vệ thực vật có

http://tieulun.hopto.org

thành phần hoạt động chính là (*p,p'*-DDT) chứa đến 70-80% tổng thành phần. Một thành phần nhỏ khác là *p,p'*-DDD (cấu trúc tương tự như *p,p'*-DDT, nhưng với chuỗi – $CHCl_2$, độc hơn *p.p'*-DDT. Các pích ghi nhận được trong phân tích DDT bằng sắc ký khí có thể cho các hợp chất trong DDT như sau:

(i) Thành phần của DDT

p,p'-DDT (70-80%)

o,p'-DDT (15-20%)

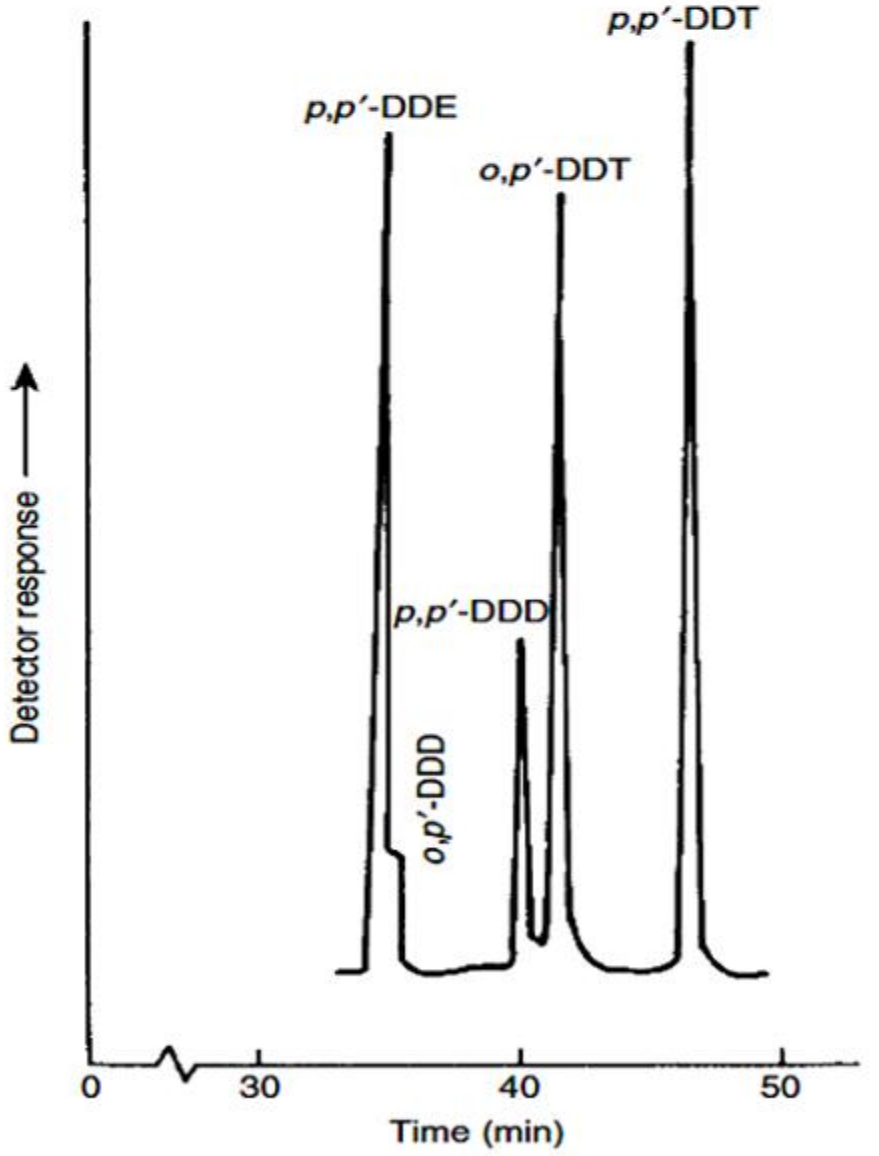
p,p'-DDD (1-4%)

(ii) Các sản phẩm phân hủy:

p,p'-DDE (phân hủy kỵ khí)

p,p'-DDD (phân hủy hiếu khí)

Hình 8.11 biểu diễn sắc ký đồ của các thành phần trong DDT sau khi mẫu phân tích được làm sạch trên cột $Al_2O_3/AgNO_3$ và cột SiO_2. Mẫu phân tích được bơm vào cột mao quản methylsiclicone ở nhiệt độ 220^0C



Hình 8.11. *Tách sắc ký khí các thành phần DDT*

http://tieulun.hopto.org

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. David Harvey; Modern analytical chemistry, Mc Graw Hill Internatioal Publichser, 2004.
2. Allen J. Bard, Larry R. Faulker, Electrochemical methods, Fundamental and applications, The United States of America, 1980.
3. Daniel C. Harris, Quantitative chemical Analysis, W.H. freeman and Company, New YorK, 2007.
4. Kellner R., Merrnet J.M., Otto M., Valcarcel M., Widmer H.M. Analytical Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, USA, 2004.
5. Reeve N.R. IntroducAion to environmental analysis, John Wiley & Son, LTD, USA, 2002.
6. Allen S.E. Chemical analysis of ecological materials, 2nd Edn, Black-well scientific publication, Oxford, UK, 1989.
7. O'Neil P. Environmental chemistry, 3rd Edn, Blackie, London, 1998.
8. Howard A.G. and Stathan P.J. inorganic trace analysis: Philosophy and practic, Wiley, Chichester, UK, 1993.
9. HMSO, " General principles for sampling waters and waste materials, estimation of flow and load, HMSO, London, 1996.
10. Baugh P.J. Gas chromagraphy: A Practical approach, IRL Press, OUP, Oxford, 1993.
11. Lodge J.P (Ed) Methods of air sampling and analysis, 3rd Edn, Lewis, Publisher, Celsea, MI, 1989.
12. Minoia C. and Caroli S (Eds) Application of Zeeman graphite furnace atomoc absorption specrometry in the chemical laboratory and in toxicology, pergamon Press, Ocford, UK, 1992.
13. http://acad.depauw.edu/harvey_web/eText%20Project/AnalyticalChemistry2.0.html
14. Barwick V. and Prichard E. Introducing Measurement Uncertainty, LGC (available from www.nmschembio.org.uk, 2003.

http://tieulun.hopto.org

GIÁO TRÌNH
HÓA PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

PGS. TS. Nguyễn Văn Sức

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
Khu phố 6, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh
Số 3, Công trường Quốc tế, Quận 3, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 38239171 - 38225227 - 38239172
Fax: 38239172
E-mail: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

PHÒNG PHÁT HÀNH
Số 3, Công trường Quốc tế, Quận 3, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 38239170 - 0982920509 - 0913943466
Fax: 38239172 - Website: www.nxbdhqghcm.edu.vn

Nhà xuất bản ĐHQG-HCM và tác giả/đối tác liên kết giữ bản quyền©
Copyright © by VNU-HCM Publishing House and author/co-partnership
All rights reserved

Chịu trách nhiệm xuất bản:
NGUYỄN HOÀNG DŨNG

Chịu trách nhiệm nội dung:
NGUYỄN HOÀNG DŨNG

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TPHCM

Xuất bản năm 2014

Biên tập:
NGUYỄN THỊ NGỌC HÂN

Sửa bản in:
QUỲNH NHI

Trình bày bìa:
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TPHCM

Số lượng 300 cuốn,
Khổ: 16x24 cm,
ĐKKHXB số:
63-2014/CXB/25-02/ĐHQGTPHCM
Quyết định XB số: 174
Ngày 29/08/2014
của NXB ĐHQG-HCM.
In tại Cty TNHH In và Bao bì Hưng Phú
Địa chỉ: 162A/1 KP1A, P. An Phú, TX. Thuận An, Tỉnh Bình Dương
Nộp lưu chiểu Quý IV năm 2014

ISBN: 978-604-73-2188-9

http://tieulun.hopto.org

ISBN: 978-604-73-2188-9

http://tieulun.hopto.org